

N° d'Ordre : D.U. 1960

UNIVERSITE BLAISE PASCAL

U.F.R. Sciences et Technologies

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

N : 616

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité : Chimie des Matériaux

Par ZHANG Wei

Master Recherche

Nouvelles stratégies de synthèse des nanocarbones fluorés

Soutenue publiquement le 15 octobre 2009, devant la commission d'examen.

Présidente : Mme. Cathie VIX, *Directrice de Recherche, Université de Haute Alsace*

Rapporteur : M. Henri GROULT, *Directeur de Recherche, Université Paris VI*

M. Jean-Louis MANSOT, *Professeur, Université des Antilles et de la
Guyane*

Examineur : M. Francis MASIN, *Professeur, Université Libre de Bruxelles*

M. Marc DUBOIS, *Directeur de thèse, Professeur, Université Blaise
Pascal Clermont II*

M. André HAMWI, *Professeur, Université Blaise Pascal Clermont II*

Mme. Katia GUERIN ARAUJO DA SILVA, *Maître de Conférences,
Université Blaise Pascal Clermont II*

Remerciement

Ce travail a été effectué au Laboratoire des Matériaux Inorganiques (UMR CNRS 6002). Je tiens à remercier M. André Hamwi, Professeur à l'Université Blaise Pascal, puis M. Rachid Mahiou, Directeur de Recherche au CNRS, Directeur de laboratoire, pour m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire.

Je suis très sensible à l'honneur que m'a fait Mme Cathie Vix, Directeur de Recherche au CNRS (Université de Mulhouse), en acceptant de présider le jury de cette thèse.

Je suis très honoré que M. Henri Groult, Directeur de Recherche au CNRS à l'Université Paris VI, et M. Jean-Louis Mansot, Professeur à l'Université de Point-à-Pitre, aient accepté de juger ce mémoire.

Je tiens également à remercier M. Francis Masin, Professeur à l'Université Libre de Bruxelles, d'avoir examiné ce mémoire, mais aussi pour son aide précieuse en RMN.

Je tiens à exprimer une profonde reconnaissance à M. André Hamwi, Chef de l'équipe « Fluoration et Matériaux fluorés », pour sa gentillesse et sa disponibilité.

Je voudrais remercier très sincèrement M. Marc Dubois, Professeur à l'Université Blaise Pascal, qui a dirigé ma thèse avec beaucoup de patience. Je lui suis très reconnaissant pour ses conseils précieux, sa disponibilité, son efficacité...

Mes remerciements s'adressent également à Mme Katia Guérin Araujo Da Silva, Maître de Conférences à l'Université Blaise Pascal, qui a dirigé ce travail avec compétence et enthousiasme.

Je tiens à remercier sincèrement mes deux encadrants de thèse, pour leurs critiques, leurs disponibilités et leurs gentillesse, avec qui j'ai eu le plaisir de vivre cette aventure.

Je souhaite remercier, M. Philippe Boutinaud, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Clermont-Ferrand (ENSCCF), Mme Geneviève Chadeyron, Professeur à l'ENSCCF, M. Damien Boyer, Maître de Conférences à l'ENSCCF, pour m'avoir permis d'enseigner.

Je voudrais également remercier M. Rodolphe Thirouard, technicien universitaire, M. Joël Cellier, technicien CNRS, Mlle Elodie Petit, assistante ingénieur CNRS, pour leur disponibilité et leur aide, en particulier technique.

J'exprime toute ma sympathie aux personnes que j'ai côtoyées pendant ces trois années : mes collègues de bureau, Nicolas, Ludovic, Audrey, Séverine, Laurent, Aurélien, Hervé, Hadrien, les membres de laboratoire, les personnels du département de chimie...

Je tiens à remercier plus particulièrement Mlle Nathalie Delpeuch, Stagiaire au laboratoire, pour son aide précieuse à la réalisation des tests électrochimiques, sa gentillesse et sa disponibilité.

Merci également à mes amis : Adeline, Jing, Ting, Chong, Shuang, Bing, Miao, Jinghan, pour leur présence indispensable.

Je n'oublie pas mes parents, pour leur soutien au moment le plus difficile, sans qui tout cela n'aurait pu être possible.

Table des matières

Introduction

Introduction.....	- 1 -
-------------------	-------

Chapitre 1 Bibliographie

I. Formes allotropiques des carbones.....	- 6 -
1.1 Le diamant	- 7 -
1.2 Le graphite	- 9 -
1.3 Le graphène.....	- 10 -
1.4 Les carbynes.....	- 11 -
1.5 Les fullerènes	- 12 -
1.6 Les nanofibres de carbone	- 17 -
1.7 Les autres formes exotiques du carbone	- 19 -
II. Méthodes de fonctionnalisation et propriétés attendues	- 23 -
2.1 Fonctionnalisation covalente	- 26 -
2.2 Fonctionnalisation non covalente	- 29 -
2.3 Cas particulier de fonctionnalisation : Fluoration.....	- 30 -
III. Méthodes de fluoration et versatilité de la liaison C-F	- 36 -
3.1 Méthodes de fluoration	- 36 -
3.2 Effet de graphitisation.....	- 40 -
3.3 Nature de la liaison C-F	- 40 -
IV. Propriétés et applications potentielles des nanocarbones fluorés	- 48 -
4.1 Electrochimie : électrode positive de batterie primaire au lithium	- 49 -
4.2 Tribologie : lubrifiant solide	- 53 -
V. Conclusion	- 57 -

Chapitre 2 Méthodologie

I. Fluoration directe:.....	- 58 -
II. Fluoration contrôlée par agent fluorant solide	- 61 -
2.1 Le tétrafluorure de terbium TbF_4	- 62 -
2.2 Le difluorure de Xénon XeF_2	- 65 -
III. Fluoration assistée.....	- 68 -
3.1 Fluoration assistée par irradiation	- 68 -
3.2 Fluoration assistée par pression	- 69 -
3.3 Fluoration assistée par énergie mécanique	- 69 -
IV. Détermination du taux de fluoration (F/C)	- 74 -
5.1 Prise de masse	- 74 -
5.2 RMN du ^{13}C	- 76 -
VI. Mesures en RMN du solide et RPE	- 77 -
6.1 Mesures par RMN du solide	- 77 -
6.2 Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)	- 83 -
VII. Tests électrochimiques	- 86 -
7.1 Réalisation des cellules électrochimiques.....	- 86 -
7.2 Méthodes d'études électrochimiques	- 87 -
VIII. Tests tribologiques	- 88 -

Chapitre 3 Fluoration des nanofibres de carbone

I. Nanofibres de carbone (CNFs)	- 91 -
II. Réaction de fluoration	- 94 -
2.1 Fluoration directe	- 94 -
2.2 Fluoration contrôlée par agent fluorant.....	- 95 -
2.3 Fluoration assistée.....	- 97 -
2.4 Résultats	- 98 -
III Propriétés structurales des nanofibres fluorées	- 100 -
3.1 Fluoration directe	- 101 -
3.2 Fluoration contrôlée par TbF_4	- 111 -
3.3 Conclusion partielle	- 118 -
IV. Différents mécanismes de fluoration	- 119 -
V. Evolution des défauts structuraux	- 123 -
5.1 MAS RMN ^{19}F	- 123 -
5.2 Temps de relaxation spin-réseau (T_1)	- 127 -
5.3 RPE	- 128 -
5.4 Propriétés de surface : effet de centres paramagnétiques externes (oxygène atmosphérique physisorbé)	- 131 -
5.5 Conclusion de l'étude physicochimique	- 138 -
VI. Comparaison avec les autres méthodes de synthèse.....	- 140 -
VII. Tests électrochimiques	- 145 -
7.1 Performances électrochimiques des CNFs- FT_F	- 145 -
7.2 Comparaison des performances électrochimiques.....	- 148 -
VIII. Tests tribologiques	- 152 -
8.1 Propriétés tribologiques des CNFs fluorées obtenues par fluoration directe.....	- 153 -
8.2 Propriétés tribologiques des CNFs fluorées par fluoration contrôlée : comparaison	- 156 -
8.3 Discussion	- 157 -
IX. Conclusion	- 158 -

Chapitre 4 Fluoration d'un mélange de nanocônes/nanodisques de carbone

I. Présentation des nanocônes/nanodisques utilisés	- 161 -
1.1 Les nanocônes/nanodisques non graphitisés (CNDs-R).....	- 161 -
1.2 Les nanocônes/disques de carbone graphitisés (CNDs-G)	- 163 -
II. Etudes préliminaires de la fluoration des CNDs-R	- 164 -
2.1 Analyse thermogravimétrique sous fluor	- 164 -
2.2 Evolution de la pression relative de fluor au cours de la réaction de fluoration.....	- 166 -
III. Effet de la graphitisation en fluoration des nanocônes/nanodisques de carbone.....	- 168 -
3.1 CNDs-R et CNDs-G fluorés	- 169 -
3.2 Propriétés électrochimiques	- 170 -
3.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)	- 174 -
3.4 Microscopie à Force Atomique (AFM)	- 176 -

3.5 Caractérisations structurales par DRX et spectroscopie Raman.....	- 181 -
3.6 RMN ^{13}C et ^{19}F solide.....	- 182 -
3.7 Etude RPE.....	- 184 -
3.8 Discussion.....	- 186 -
IV. Fluoration par TbF_4 des CND-Ts graphitisés	- 188 -
4.1 Caractérisation structurale	- 189 -
4.2 Morphologie.....	- 191 -
4.3 Discussion.....	- 193 -
V. Applications	- 194 -
VI. Conclusion partielle	- 197 -
Chapitre 5 Fluoration des SWCNTs: effet de la courbure	
I. Introduction	- 199 -
II. Fluoration des SWCNTs	- 201 -
2.1 Le matériau de départ.....	- 201 -
2.2 SWCNTs HiPCO fluorés	- 201 -
2.3 Caractérisations spectroscopiques	- 202 -
2.4 RMN du solide.....	- 207 -
III. Effet de la courbure.....	- 210 -
3.1 Analyse préliminaire.....	- 212 -
3.2 Effet du diamètre des nanotubes	- 214 -
IV. Fluoration des fullerènes.....	- 216 -
V. Discussion générale.....	- 226 -
VI. Conclusion	- 231 -
Conclusion	
Conclusion	- 233 -
Annexe	
Annexe 1 Synthèse des nanotubes de carbone	
I. Présentation générale	- 240 -
1.1 Préparation des nanotubes multiparois de carbone	- 240 -
1.2 Etat de la technologie.....	- 244 -
Annexe 2 Techniques de caractérisation	
I. Résonance Magnétique nucléaire	- 246 -
1.1 Généralités	- 246 -
1.2 Théorie	- 247 -
1.3 Séquences RMN.....	- 252 -
II. Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)	- 256 -
2.1 Principe	- 256 -
2.2 Enregistrement	- 257 -
III. Diffraction des rayons X.....	- 259 -
IV. Spectroscopie Raman.....	- 260 -
4.1 Traitement classique de l'effet Raman	- 261 -
4.2 Le traitement quantique de l'effet RAMAN	- 263 -
4.3 Applications aux matériaux carbonés	- 265 -
4.4 Modes RBM.....	- 267 -

V. Microscopie à force atomique.....	- 269 -
5.1 Les forces mises en jeu	- 269 -
5.2 Instrumentations.....	- 270 -
5.3 Les principaux modes de fonctionnement :	- 271 -
VI. Microscopies électronique à balayage et en transmission	- 274 -
6.1 Microscope électronique à balayage	- 274 -
6.2 Microscope électronique en transmission.....	- 275 -

Annexe 3 Fluoration du polyparaphénylène

Introduction

Introduction

Du fait, d'une part, de l'exceptionnelle réactivité du fluor moléculaire ou atomique, du rayon ionique, de l'électronégativité de l'élément qui est la plus élevée de la classification périodique, et, d'autre part, de la multitude de variétés allotropiques du carbone, l'association entre le fluor et le carbone est unique en chimie. Le fluor peut se combiner au graphite à haute température comme aux carbones désordonnés à plus basses températures ; les nanoformes du carbone, comme les nanotubes, les nanodisques, les nanocônes ou les fullerènes, pour ne citer que ceux étudiés dans ce travail, réagissent avec le fluor dans une large gamme de températures. Contrairement aux hydrures dans lesquels la liaison C-H est purement covalente, la liaison C-F est hautement versatile dans les carbones fluorés. Elle peut revêtir un caractère ionique dans les composés d'intercalation du graphite comme purement covalent dans les graphites fluorés préparés à haute température. Des états intermédiaires sont observés dans les carbones fluorés dans lesquels des atomes de carbones fluorés, hybridés sp^3 , et non fluorés, sp^2 , coexistent dans les feuillets. Cette versatilité de la liaison, combinée à la diversité des formes possibles pour les carbones fluorés, résultent dans des applications très variées qui couvrent tout le domaine de taux de fluoration, x dans CF_x . Pour des valeurs de x proches de zéro, la fluoration est alors assimilée à une fonctionnalisation modifiant profondément la chimie de surface en lui conférant un caractère hydrophobe marqué. Lorsque la composition chimique tend vers CF_1 , comme pour des taux de fluoration plus faibles, les applications ciblées sont les utilisations comme lubrifiants solides et matériaux d'électrode de pile à ions lithium. Les carbones fluorés peuvent également être utilisés comme matrice de stockage de gaz réactifs ou polluants comme les agents fluorants, F_2 , ClF_3 , BrF_3 , ou l'ammoniaque.

Les degrés de liberté pour moduler les propriétés applicatives des carbones fluorés résident donc dans l'ajustement du taux de fluoration, du facteur de forme du nanocarbone, de la morphologie du précurseur carboné, et de la nature de la liaison C-F formée. Mis à part le choix du précurseur, tous les autres paramètres dépendent des conditions de fluoration, à savoir la température, la nature de l'agent fluorant, fluor moléculaire ou atomique ou encore une atmosphère catalytique.

Les applications principales en pile au lithium et tribologie sont connues depuis longtemps mais des avancées significatives ont été récemment issues du Laboratoire des Matériaux Inorganiques (LMI) ; elles visent à modifier les conditions de synthèse pour ajuster les propriétés électrochimiques principalement. Ainsi, alors qu'usuellement la fluoration du graphite n'est efficace qu'à haute température, supérieure à 300°C, elle a été obtenue à température ambiante grâce à une atmosphère catalytique constituée d'un mélange gazeux de F₂, de HF et d'un fluorure inorganique volatile (IF₅, BF₃, ClF_x). La covalence de la liaison est affaiblie dans les matériaux obtenus. Avec le double objectif d'augmenter le taux de fluoration et de moduler la covalence, ces graphites fluorés ont subi un post-traitement sous fluor moléculaire dans une large gamme de température. Ce procédé, dit de bi-fluoruration, permet de privilégier soit des potentiels de décharge élevés, à faibles températures de post-traitement, soit des fortes capacités à hautes températures, ou encore d'obtenir des énergies largement supérieures aux produits commerciaux dans le domaine intermédiaire. La stratégie pour accroître les capacités électrochimique a longtemps consisté à saturer le carbone en fluor et à atteindre voire de dépasser la composition CF₁ ; malheureusement, cette stratégie s'accompagne obligatoirement de la formation de défauts structuraux comme des groupements CF₂ ou CF₃ ou encore des liaisons pendantes, inactifs électrochimiquement voire gênants pour les processus de décharge. Dans le procédé de sous-fluoruration, mis

au point au LMI, une partie des atomes de carbone est volontairement exclue de la fluoration pour maintenir des domaines graphitiques conducteurs intimement mélangés, à l'échelle nanométrique, à la matrice fluorocarbonée active mais isolante. Les chemins de conduction dans l'électrode s'en trouvent améliorés et des densités de puissance jusqu'à quatre fois supérieures aux carbones fluorés commerciaux ont ainsi été obtenues. D'abord développée pour le graphite, cette sous-fluoruration a trouvé son aboutissement avec des nanocarbones, comme des nanofibres. Elle nécessite un contrôle drastique des conditions de fluoration pour maintenir les nanodomains graphitiques.

Le sujet de ma thèse s'intègre dans cette stratégie globale d'ajustement des conditions de synthèse pour orienter les propriétés d'usage des carbones fluorés, tribologiques ou électrochimiques. En effet, la réactivité exceptionnelle du fluor moléculaire peut présenter des désavantages en termes de localisation des zones fluorées, de création de défauts structuraux, voire de décomposition en particulier pour les nanocarbones. A hautes températures ou pour des matériaux fragiles comme les nanotubes de carbones monoparois ou les fullerènes, une compétition entre fluoration et décomposition s'établit. Avec le souci de contrôler le processus, une stratégie de fluoration par agent fluorant ou assistée libérant du fluor atomique a été développée afin de privilégier la formation de liaisons C-F au détriment des groupements CF_2 ou CF_3 . Afin d'évaluer si les mécanismes de fluoration se différenciaient par l'utilisation de fluor atomique ou moléculaire, les produits issus des synthèses contrôlée par agent fluorant et directe par F_2 ont systématiquement été comparés par une combinaison de techniques adaptées, en particulier la RMN du solide, riche en informations sur les carbones fluorés en croisant les données sur les noyaux ^{19}F et ^{13}C . Cette caractérisation physico-chimique approfondie permet ensuite de comprendre les performances comparées en tribologie et électrochimie. L'objectif final concernant la synthèse n'est pas de remplacer la fluoration directe mais d'avoir à

disposition un panel de synthèse sous fluor atomique ou moléculaire adaptable au carbone à fluorer. Le choix pourra alors être fait selon la réactivité supposée du carbone ou nanocarbone, selon le nombre de parois pour les nanotubes, selon la graphitisation pour les matériaux lamellaires. Ainsi, cette réactivité sera ajustée à la température de décomposition de l'agent fluorant.

La finalité de ce travail réside aussi dans l'optimisation des propriétés d'usage en poursuivant le développement de la sous-fluoruration des nanocarbones pour les batteries ou en mettant à profit leurs facteurs de forme intéressants pour la tribologie. Des notions plus fondamentales ont également été développées comme la nature de la liaison C-F dans les nanocarbones fluorés, en particulier l'effet de la courbure sur sa covalence ou une contribution à la compréhension des mécanismes de frottement en lubrification. Dans ce domaine relativement ancien, les excellentes propriétés tribologiques des graphites fluorés ont été, de façon trop simpliste, expliquées uniquement par un clivage aisé des plans fluorocarbonés.

Dans le premier chapitre de ce manuscrit, les différents nanocarbones seront présentés, de leur synthèse à leurs applications actuelles. Les travaux précédents sur les carbones fluorés permettront de situer le contexte de l'étude en insistant sur la versatilité de la liaison C-F et ses conséquences.

Les protocoles expérimentaux communs seront développés dans le second chapitre ; ils concernent la synthèse mais également les déterminations du taux de fluoruration. La méthodologie des tests électrochimiques et tribologiques est présentée en fin de ce chapitre.

Dans le chapitre III, nous avons fait le choix d'approfondir les études sur un type de nanocarbones, les nanofibres, en réalisant systématiquement les méthodes contrôlées par agents fluorants ou assistées sur cette référence. L'étude

physico-chimique est aussi plus systématique avec toute la palette de techniques disponibles au LMI. Pour les matériaux issus des fluorations directe et contrôlée, les performances tribologiques et électrochimiques comme matériaux d'électrode de pile primaire à ions lithium seront comparées. Le chapitre III constitue donc le cœur de ce travail.

Le facteur de forme du nanocarbone a été changé grâce à l'utilisation d'un mélange de nanodisques/nanocônes et les résultats sont développés au chapitre IV. L'effet de la graphitisation constituera un point clé de cette étude. L'électrochimie sera considérée non plus comme une finalité mais comme une sonde locale de l'homogénéité du matériau fluoré ; les résultats seront expliqués par la caractérisation physico-chimique. Les nanocônes et nanodisques présentent une géométrie qui peut être sensiblement modifiée par la fluoration avec la possible exfoliation partielle des disques ou des craquelures sur les sommets des cônes. Les matériaux résultant de leur fluoration par TbF_4 ou F_2 ont été analysés grâce aux techniques de microscopies électroniques (en transmission, en balayage ou par force atomique) pour vérifier la conservation de la forme des nanocarbones et les éventuelles différences entre les méthodes de fluoration.

Le chapitre V se différencie par le choix de l'agent fluorant; le difluorure de xénon est en effet mieux adapté pour la fluoration de nanotubes de carbones monoparois. En tenant compte des différences observées sur les déplacements chimiques en RMN du fluor 19 pour les différents nanocarbones et graphites fluorés, l'hypothèse de l'effet de courbure sur la covalence de la liaison C-F sera testée en ajoutant à la discussion les résultats sur des nanotubes bi et multiparois, ainsi que des fullerènes, tous spécialement fluorés pour cette étude.

Après avoir conclu sur ce travail, nous présenterons brièvement les essais de fluoration par agent fluorant sur deux polymères, un produit commercial, le polyéthylène, et un plus confidentiel mais présentant une stabilité chimique

supérieure, le polyparaphénylène ; ceci ouvrira sur les perspectives possibles de ce travail.

Chapitre 1 : Bibliographie

Sommaire : Chapitre 1

I. Les formes allotropiques des carbones.....	- 6 -
1.1 Le diamant	- 6 -
1.2 Le graphite	- 9 -
1.3 Le graphène.....	- 10 -
1.4 Les carbynes	- 11 -
1.5 Les fullerènes.....	- 12 -
1.5.1 Du fullerène aux nanotubes de carbone	- 14 -
1.6 Les nanofibres de carbone	- 17 -
1.7 Les autres formes exotiques du carbone	- 19 -
II. Méthodes de fonctionnalisation et propriétés attendues	- 23 -
2.1 Fonctionnalisation covalente	- 26 -
2.1.1 Fonctionnalisation des nanotubes de carbone	- 26 -
2.1.2 Fonctionnalisation des nanocônes de carbone	- 27 -
2.2 Fonctionnalisation non covalente	- 29 -
2.3 Cas particulier de fonctionnalisation covalente : la fluoration	- 30 -
2.3.1 Les fluorofullerènes	- 32 -
2.3.2 Les fluorotubes.....	- 33 -
2.3.3 Fluoruration des nanocornes.....	- 35 -
III. Méthodes de fluoruration et versatilité de la liaison C-F.....	- 36 -
3.1 Méthodes de fluoruration	- 36 -
3.1.1 Fluoruration en milieu aqueux	- 36 -
3.1.2 Fluoruration par réaction gaz solide	- 37 -
3.2 Effet de graphitisation.....	- 40 -
3.3 Nature de la liaison C-F	- 40 -
IV. Propriétés et applications potentielles des nanocarbones fluorés.....	- 48 -
4.1 Electrochimie : électrode positive de batterie primaire au lithium.....	- 49 -
4.2 Tribologie : lubrifiant solide	- 53 -
V. Conclusion	- 57 -

I. Les formes allotropiques des carbones

Parmi tous les éléments qui composent notre univers, le carbone tient une place tout à fait privilégiée. Le carbone est le dixième élément le plus abondant sur notre Terre. Toute matière vivante est constituée de carbone. En termes d'abondance, il est également le quatrième et le sixième élément dans le système solaire et l'univers respectivement. L'élément carbone est la plupart du temps associé sous forme de composés, et dans l'atmosphère, sous forme de CO₂, CO et méthane. Trois isotopes sont présents : ¹²C (avec une abondance isotopique de 98,89%), ¹³C (1,11%) et des traces de ¹⁴C, ce dernier étant formé à partir de ¹⁴N dans la haute atmosphère, du fait du bombardement neutronique.

A plus d'un titre, le carbone est un élément surprenant, les atomes de carbone sont capables de se lier d'une manière variée à un grand nombre d'atomes identiques. L'origine du riche polymorphisme de l'élément carbone est liée à son aptitude à former différents types de liaisons chimiques homopolaires, avec un nombre de coordination varié. Ainsi, les propriétés d'un matériau carboné dépendront étroitement de la géométrie adoptée par l'édifice atomique. Une classification en grandes familles des formes existantes repose donc sur la dimensionnalité des structures cristallines rencontrées, où la dimensionnalité se définit comme le nombre de directions de l'espace dans lesquelles existent des liaisons fortes. Ainsi, parmi les variétés cristallines organisées du carbone identifiées à ce jour, on distinguera des réseaux tridimensionnels, bidimensionnels, unidimensionnels et enfin de dimensionnalité nulle.

1.1 Le diamant

Le diamant, un minéral composé exclusivement de carbone, constitue ainsi une des formes allotropiques. Le cristal de diamant est formé par la répétition et l'empilement

dans les 3 directions de l'espace d'atomes de carbone. Les atomes de carbone appartiennent à un système cubique à faces centrées et chaque atome de carbone occupe le centre d'un tétraèdre. Dans l'édifice cristallin du diamant, les liaisons entre atomes de carbones résultent de la mise en commun des électrons de la couche périphérique afin de former des couches saturées. Chaque atome de carbone est ainsi associé de façon tétraédrique à ses quatre voisins les plus proches (hybridation sp^3 du carbone), et complète ainsi sa couche extérieure. Ces liaisons covalentes, fortes et donc difficiles à rompre, couvrent tout le cristal, d'où sa dureté exceptionnelle. Les liaisons C-C ont une longueur de 0,154 nm, ce qui conduit à un paramètre de maille de cette structure de 0,356 nm.

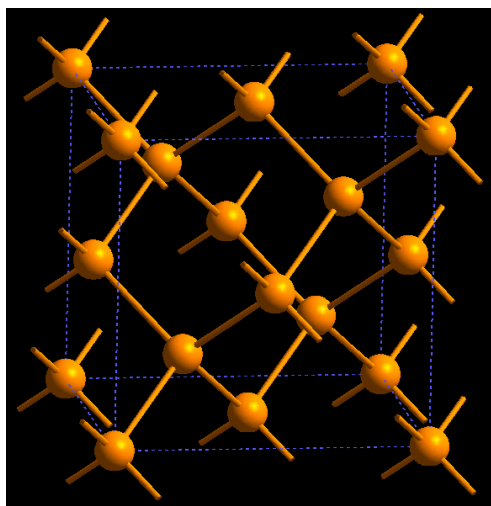


Figure 1 : Structure de diamant

Le diamant et le graphite sont incontestablement les deux formes de carbone les mieux connues, leurs enthalpies libres dans les conditions standard à 1 bar et 298K sont :

$$G_D^0 = 719,85 \text{ kJ/mol Diamant (1)}$$

$$G_C^0 = 717 \text{ kJ/mol Graphite (2)}$$

Le graphite est donc la forme stable du carbone. Néanmoins, grâce à la variété des conditions géologiques antérieures éventuellement rencontrées durant des milliers

d'années, toute forme métastable a eu la possibilité d'exister comme le diamant. Le diamant est donc thermodynamiquement instable par rapport au graphite (la différence d'enthalpies libres est de 2,88 kJ/mol), conséquence de la transformation diamant \leftrightarrow graphite extrêmement lente en conditions standards.

Le diamant possède également une autre forme cristalline métastable appelée « lonsdaléite ». Il s'agit d'une forme hexagonale. L'empilement des atomes de carbone est alors de type *AABB*, au lieu de *AABBC* comme dans le diamant. Lonsdaléite, diamant et graphite sont les trois formes cristallisées naturelles du carbone.

La conductivité électrique du diamant est basse. Néanmoins, il est un excellent semi-conducteur lorsque son réseau est dopé avec de faibles quantités de Li, Br, N ou P. La conductivité thermique du diamant est exceptionnelle. Ce minéral est, de loin, le meilleur conducteur connu de la chaleur parmi les solides à température ambiante. Des valeurs de 2500 W/(m·K) ont été mesurées, que l'on peut comparer aux 401 W/(m·K) du cuivre et aux 429 W/(m·K) de l'argent. Le diamant est plus connu par sa dureté exceptionnelle (10/10 sur l'échelle de Mohs) rendant possible de nombreuses applications en tant qu'abrasif haute performance. Enfin, il possède un haut indice de réfraction et transmet la lumière depuis l'infrarouge lointain jusqu'à l'ultraviolet¹.

La synthèse du diamant est une longue histoire remplie de polémiques et de rebondissements. La première tentative de synthèse est reportée en 1880 par Hannay², la méthode utilisée étant le chauffage au rouge d'un tube de fonte à paroi épaisse contenant une huile organique, de l'éther de pétrole et un métal alcalin (Li). Les cristaux issus des synthèses ne furent examinés qu'en 1943 après l'apparition de la technique de diffraction par rayons X, ce qui confirma que le diamant avait bien été synthétisé. D'autres tentatives ont eu lieu entre le 18^{ème} et le début du 19^{ème} siècle, toutes finirent par échouer. Il faut

néanmoins souligner que les travaux de Rossini et Jessup³, montrant que le diamant est métastable quelle que soit la température si la pression est inférieure à 1,3 GPa, ont remis la synthèse de diamant sur la bonne voie. Finalement, la synthèse et la commercialisation des diamants artificiels ont été réussies dans les années 50 notamment avec Bundy chez General Electric Company^{4,5}.

1.2 Le graphite

Le graphite est un solide de structure hexagonale constitué d'un empilement de feuillets comme présenté sur la Figure 2. C'est un complexe natif qui se trouve surtout dans les sédiments de métamorphisme régional mais, selon les roches, il peut aussi se former à partir du charbon organique, du magma ou par réduction des carbonates.

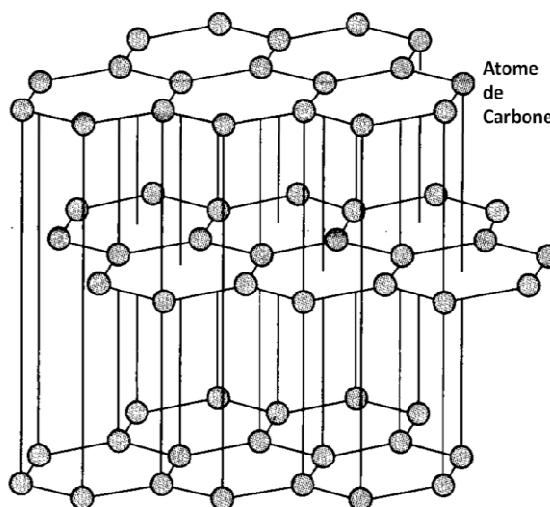


Figure 2 : Structure de graphite

Chaque feuillet, dit aussi plan de graphène, est constitué d'atomes de carbone hybridés sp^2 et fortement liés par des liaisons covalentes. La longueur de liaison C-C est de 0,142 nm, soit légèrement supérieure à celle observée habituellement dans la molécule de benzène (0,139 nm). Ces plans de graphène sont empilés suivant un mode *ABAB*. Les

liaisons interfeuillets sont de type Van der Waals induisant une distance interplanare élevée de 0,335 nm. Par conséquent, les plans de graphène peuvent glisser les uns sur les autres en raison de la faiblesse des forces de liaison.

Dans les conditions normales de température et de pression⁶, le graphite est thermodynamiquement stable et présente une structure hexagonale. Cette structure quasi-bidimensionnelle du graphite entraîne une anisotropie de la plupart des propriétés électriques, magnétiques, mécaniques et même chimiques, comme l'insertion entre les plans de graphène. Les bandes de valence et de conduction du graphite hexagonal se recouvrent légèrement sur 0,04 eV et en font un semi-métal bon conducteur.

1.3 Le graphène

Les plans de graphène sont les éléments pour construire le graphite. Il serait difficile de passer sous silence le récent développement de ce matériau en raison de ses propriétés physiques remarquables⁷ notamment électroniques pour la conception de transistors ultrarapides. Elu matériau de l'année en 2008⁸, il s'agit d'une couche d'atomes de carbone constituée par la répétition de motifs hexagonaux où tous les atomes sont en hybridation sp^2 . Historiquement, l'existence de ce matériau bidimensionnel a été annoncé comme impossible théoriquement, or, depuis 2004, des feuillets monocouche de graphène ont été isolés et observés par une équipe américaine⁹. La technique de synthèse consiste en une décomposition thermique d'une surface de carbure de silicium (6H-SiC) sous vide à 1300°C. Cette décomposition conduit à l'évaporation des couches superficielles d'atomes de silicium. A la surface d'un cristal, il ne reste donc plus que des atomes de carbone, qui se réorganisent spontanément pour former quelques couches de graphène.

Les transistors en silicium constituent l'essentiel de l'industrie électronique

actuellement. La pureté de ces éléments doit être presque parfaite car les électrons circulant dans ce réseau cristallin changent de comportement chaque fois qu'ils entrent en collision avec la moindre impureté ou défaut. Ces collisions sont d'ailleurs à l'origine de réchauffement dans les transistors en silicium qu'il faut absolument évacuer pour fonctionner. Dans le graphène, la course des électrons demeure inchangée sur de très grandes distances (un micromètre environ) au regard de l'échelle atomique. La grande mobilité électronique dans le graphène implique que la libération de chaleur est quasi inexistante, ce qui permettrait une miniaturisation encore plus poussée des transistors.

Néanmoins, plusieurs défis technologiques doivent être surmontés pour que le graphène soit viable technologiquement, notamment la capacité du graphène à passer d'un état conducteur à un état isolant (caractère semi-conducteur). La modification chimique, largement inspirée des travaux sur les nanotubes de carbone^{10,11}, par insertion des atomes d'oxygène, d'hydrogène ou des groupes aryls dans le réseau cristallin, a permis l'acquisition d'un caractère semi-conducteur du graphène¹².

1.4 Les carbynes

Le nom de « carbyne » a été considéré comme une des quatre formes allotropiques élémentaires de la famille du carbone¹³. Il s'agit des formes monodimensionnelles du carbone, organisées en chaîne courtes où tous les atomes de carbone présentent une hybridation *sp*. Cette forme du carbone a été très largement étudiée après la découverte des fullerènes dans la vapeur d'eau enrichie de carbone^{14,15}. La discussion sur les carbynes à l'état solide a commencé, quant à elle, avec la découverte d'une nouvelle forme de carbone appelée « white carbon » ou « chaoite », observée dans le graphite « shock-fused »¹⁶. Une étude récente montre que la phase carbyne est stable dans un domaine de températures entre 2600K et 4000K (point

d'ébullition du graphite), et lorsque la pression est supérieure à 6 GPa¹⁷.

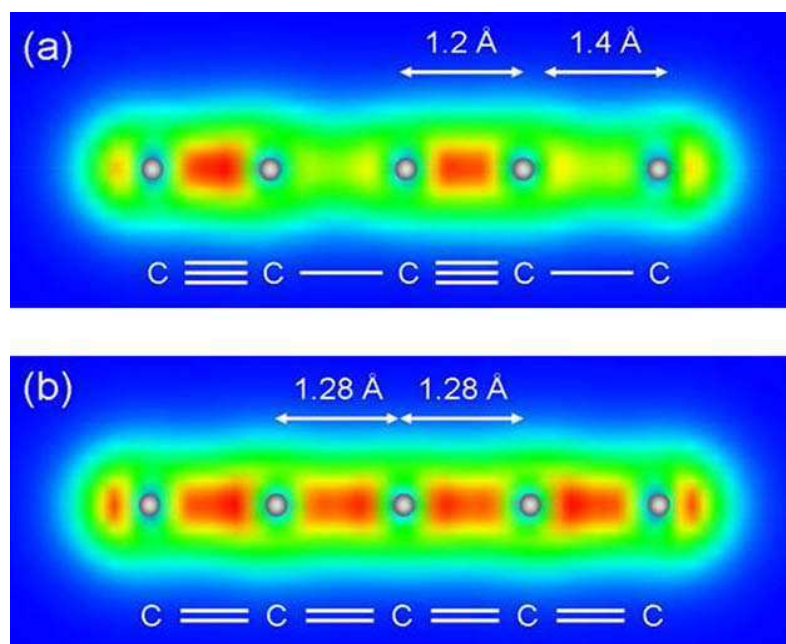


Figure 3 : Structure et densité électronique de chaîne de carbone linéaire comportant 5 atomes obtenue par calcul DFT. (a) polyynes et (b) polycumulènes¹⁹

La chaîne linéaire de carbone en hybridation *sp* se construit, soit avec une alternance de liaisons simples et triples (polyynes), soit uniquement de liaisons doubles (polycumulènes)¹⁸. Des calculs théoriques ont suggéré que le polycumulène est moins stable que le polyynes. En outre, les deux sont caractérisés par une grande réactivité vis-à-vis de l'oxygène et une forte tendance à former des macromolécules, ce qui les rend difficilement observables à l'état solide¹⁹.

1.5 Les fullerènes

Dans le graphite, chaque plan de graphène contient un très grand nombre d'atomes de carbone ; si ce nombre se réduit considérablement, la probabilité que le plan de graphène se referme sur lui-même augmente à cause du nombre élevé de liaisons pendantes sur les bords de ce plan. Si le nombre de carbones est inférieur à quelques

centaines, les structures stables sont fermées : il s'agit des fullerènes de formule brute C_{2n} ¹.

Avant la mise en évidence pour la première fois par Kroto et Smalley²⁰ au milieu des années 80, les fullerènes ont été suggérés théoriquement par Tizza²¹ dans les années 70. Leur nom provient d'un architecte du nom de Buckminster Fuller qui construisit les premières structures géodésiques semblables dans les années 60.

La structure la plus connue parmi des fullerènes est celle constituée de 60 atomes de carbone, soit C_{60} avec 12 pentagones et 20 hexagones (Figure 4). Il s'agit des structures spatiales offrant un grand volume, pour une résistance et une légèreté inégalées. L'état d'hybridation des atomes de carbone est intermédiaire entre sp^2 et sp^3 . L'empilement de ces entités conduit à des solides de type moléculaire alors que le diamant et le graphite sont des systèmes de type polymérisé qui consistent en un assemblage d'atomes au lieu d'un assemblage moléculaire²².

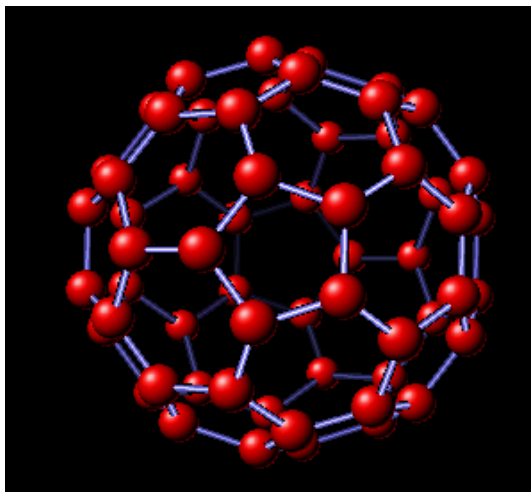


Figure 4 : La molécule de C_{60}

D'autres formes de fullerènes peuvent également exister telles que les C_{70} , C_{76} , C_{80} ou C_{84} (Figure 5 a et b). Ces entités fascinantes furent le point de départ pour la

construction théorique de nouvelles nanomolécules. Parmi elles, la plus petite et la plus grande molécule dans la famille des fullerènes sont : C_{20} et C_{540} (Figure 5 c et d). La formation de C_{20} est théoriquement possible, mais la synthèse est particulièrement difficile. Une des raisons est que, étant donné ses dimensions réduites par rapport aux autres fullerènes, sa surface est plus courbée et il en résulte une tendance plus grande à s'ouvrir brusquement. Il est également très réactif par une tendance à s'associer à d'autres éléments pour former différentes molécules. La molécule C_{20} a pu être synthétisée à partir du dodécaèdre ($C_{20}H_{20}$), un hydrocarbure stable. Dans un processus en deux étapes, les atomes d'hydrogène ont été remplacés par des atomes de brome qui forment avec le carbone une liaison plus faible. Le brome a ensuite été supprimé par évaporation, laissant la place au C_{20} ²³.

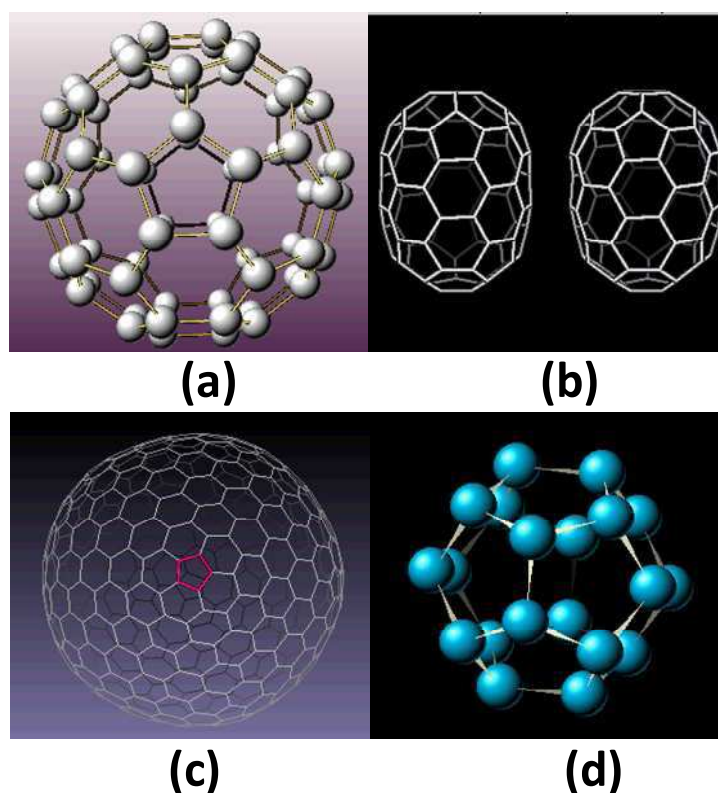


Figure 5 : Structures des fullerènes : (a) C_{70} , (b) C_{80} , (c) C_{540} et (d) C_{20}

1.5.1 Du fullerène aux nanotubes de carbone

Si le fullerène C_{60} est séparé en deux parties égales puis un nombre important d'atomes de carbone est ajouté avant de refermer la structure, l'objet obtenu s'apparente à un fullerène allongé avec plusieurs millions d'hexagones et 2 pentagones ; cet objet n'est autre qu'un nanotube de carbone monocouche (Figure 6).

La science des nanotubes de carbone a longtemps été considérée comme le fruit des travaux sur les fullerènes, qui ont créé un véritable engouement pour la recherche de nouvelles nanostructures carbonées. La découverte des nanotubes de carbone a été attribuée en 1991 à Sumio Iijima, un microscopiste japonais, qui pour la première fois les a clairement identifiés dans des suies issues d'une synthèse de fullerène par arc électrique²⁴.

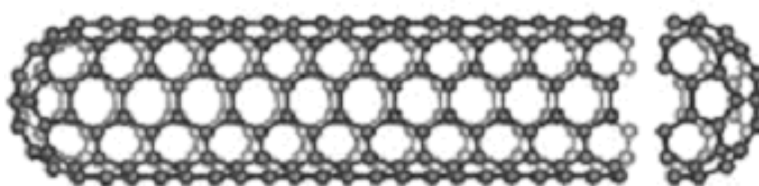


Figure 6 : Nanotube de carbone monocouche

Un nanotube de carbone est constitué exclusivement d'atomes de carbone, sous une forme tubulaire ayant un diamètre nanométrique et une longueur de l'ordre du micromètre. On distingue deux types de nanotube :

- Les nanotubes multicouches ou multiparois (MWCNTs, Multi Walled Carbon NanoTubes)
- Les nanotubes monocouches ou monoparois (SWCNTs, Single Walled Carbon NanoTubes)

Dans l'histoire des nanotubes de carbone, la découverte des nanotubes de

carbone monocouche doit être distinguée de celle des multicouches. En effet, la formation des nanotubes monocouches a été reportée pour la première fois dans le périodique « Nature » en 1993 dans deux articles soumis indépendamment, un par Iijima et Ichihashi²⁵, affiliés chez NEC, et l'autre par Bethune et *al.* chez IBM en Californie²⁶. D'un point de vue scientifique, la découverte des nanotubes monocouches peut sans ambiguïté être attribuée à ces deux équipes. En revanche, la découverte des nanotubes multicouches est beaucoup plus controversée. Il est sans doute vrai que le rapport publié par Iijima en 1991²⁴ a accéléré la recherche sur les nanotubes de carbone. Ainsi, la mise au point d'une méthode de synthèse des MWCNTs en grande quantité a été développée par Thomas Ebbesen l'année suivante²⁷. Cependant, ce rapport ne marque pas de façon univoque la découverte des MWCNTs compte tenu des nombreux travaux menés auparavant.

La première synthèse possible formant des filaments de carbone dans un système de décomposition thermique du gaz de méthane fut reportée en 1889²⁸, soit 200 ans plutôt. Un tel filament était destiné à l'utilisation dans les ampoules, présentée par Edison à l'Exposition Universelle de Paris la même année. Malgré le manque d'images de microscopie électronique comme preuve évidente sur les nanotubes de carbone, ces travaux pourraient être considérés comme le premier décrivant la croissance des nanotubes de carbone.

Du fait de l'avancée rapide de la technologie au 20^{ème} siècle, notamment l'apparition du premier appareil commercial de microscopie électronique à transmission (MET) développée par Siemens en 1939, l'étude de la morphologie et de la texture des filaments est devenue possible. Les premières images mettant en évidence la nature tubulaire des filaments avec une taille nanométrique furent publiées par deux russes Radushkevich et Lukyanovich en 1952²⁹. Cette publication a été

méconnue de la communauté des scientifiques occidentaux en raison de sa rédaction en langue russe puisque la plupart des bases de données n'incluait pas des données russes.

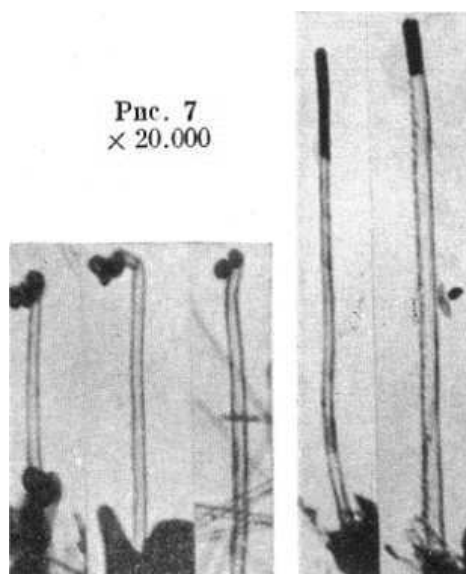


Figure 7 : Exemple des images MET des nanotubes de carbone publiées par Radushkevich et Lukyanovich³⁰.

Il est clairement reporté dans cette publication que les carbones tubes observés sont de l'ordre de 50 nm, soit définitivement nanométrique comme le cliché montré en Figure 7 en atteste. Les nanotubes de carbone observés sont bien de type multicouche compte tenu de sa forme concentrique. Le nombre de plans de graphène est compris entre 15 à 20. Il serait donc judicieux d'attribuer la découverte des nanotubes de carbone multicouches à ces deux scientifiques russes³⁰.

1.6 Les nanofibres de carbone

Les nanofibres de carbone ont un lien étroit avec les nanotubes de carbone. Selon la classification de Rodriguez et *al.*³¹, les nanofibres de carbone peuvent être réparties en trois catégories selon leurs morphologies :

- « Platelet Graphite Nanofibers » (PCNFs), les plans de graphène (plaquettes)

s'empilent de façon perpendiculaire selon l'axe de fibre.

- « Herring-bone Nanofibers » (HBCNFs), les plans de graphène dans ce cas sont inclinés (Figure 8) selon un certain angle par rapport à l'axe de la fibre.
- « Tubular Graphite Nanofibers » (TCNFs), plus connu sous le nom de Nanotubes de carbone multicouches dont les plans de graphène sont parallèles à l'axe de fibres.

L'histoire des nanofibres de carbone coïncide avec celle des nanotubes de carbone et ce dès la fin du 19^{ème} siècle²⁸. En 1948, Iley et Riley ont découvert que les filaments de carbone peuvent être obtenus par l'interaction entre l'éthylène et la silice à 1200°C³². A partir des années 60 et jusqu'aux années 80, les fibres de carbone ont suscité un intérêt fort des chercheurs, et plusieurs études ont été conduites incluant la synthèse de « Vapor-grown carbon fibers » (VGCFs), de « whiskers »³³... L'étude théorique sur la croissance des fibres de carbone a été proposée par Baker et *al.* au début des années 70³⁴, et la production en grande quantité a été initiée par Endo quelques années plus tard³⁵.



Figure 8 : Un exemple de nanofibres de carbone de type HBCNFs

Le réel développement des nanofibres de carbone (CNFs) dût attendre l'apparition des nouvelles techniques microscopiques à très haute résolution afin de mieux

comprendre leur structure et leur morphologie à l'échelle nanométrique.

1.7 Les autres formes exotiques du carbone

La diversité des systèmes que peut former le carbone est intimement liée à l'hybridation adoptée par ses orbitales atomiques s et p . Les formes exotiques du carbone font référence aux nouveaux systèmes moléculaires en carbone pur ayant une hybridation intermédiaire entre sp^2 et sp^3 , comme les fullerènes et les nanotubes cités auparavant qui restent les deux formes les plus connues et les plus étudiées pour le moment. Il existe également d'autres formes moins connues telles que des oignons de carbone et les nanodisques/nanocônes de carbone. Les oignons de carbone (ou buckyonions) sont des structures de type sphérique multicouches moins bien définies. Leur taille avoisine les quelques dizaines de nanomètres. Ils sont constitués de plusieurs couches de graphène empilées les unes sur les autres en une structure fermée (Figure 9). Ils peuvent être creux ou pleins. Dans ce dernier cas, ils englobent parfois une particule métallique de catalyseur (Ni, Y, Co...).



Figure 9 : Image prise par MET d'un chapelet d'oignons.

Découverts dès 1980 par Iijima³⁶, les oignons de carbone ont eu un réel développement après la mise au point d'une nouvelle technologie de synthèse reproductible, initiée en 1992 par D. Ugrate³⁷. Cette méthode consiste à irradier dans un microscope électronique à transmission des nanostructures de carbone qui se transforment progressivement sous le faisceau en objets nanométriques comme des sphères de carbone concentriques séparées d'une distance de 0,34 nm¹.

Les oignons de carbone peuvent être utilisés comme additifs de lubrification, avec des propriétés tribologiques très intéressantes, notamment en termes d'anti-usure, ses performances étant supérieures par comparaison avec la structure lamellaire classique, c'est-à-dire le graphite³⁸.

Les nanodisques et nanocônes de carbone sont issus de la famille des fullerènes et des nanotubes de carbone. Ils sont constitués de plans de graphène sous forme de disque ou de cône respectivement. Historiquement, les travaux sur les nanocônes de carbone ont débuté avec Bacon³⁹. Ce n'est qu'en 1994, après la publication de calculs théoriques^{40,41} sur la formation des nanocônes que ces matériaux ont fait l'objet de travaux de synthèse⁴². Il s'avère que ces matériaux possèdent des propriétés électroniques exceptionnelles⁴³⁻⁴⁷, qui pourraient donner naissance à de nombreuses applications potentielles en nanosciences telles que les nanoélectroniques⁴⁸, le stockage de l'hydrogène⁴⁹, les pièges moléculaires⁵⁰ ou le dispositif d'administration de médicaments⁵¹.

Longtemps considéré comme un produit annexe issu de la synthèse des nanotubes de carbone, la vraie production industrielle de la synthèse de ces nouveaux matériaux a débuté en 1997 avec la mise en œuvre d'un procédé appelé « Kœvrner's carbon black process », qui consiste en une pyrolyse d'huiles lourdes⁵². Cette technique a été ensuite utilisée par Krishnan et *al.*⁵³ pour la production en grande quantité ; les

nanocônes obtenus présentent seulement cinq angles de sommet possible, conformément à la règle d'Euler (Figure 10).

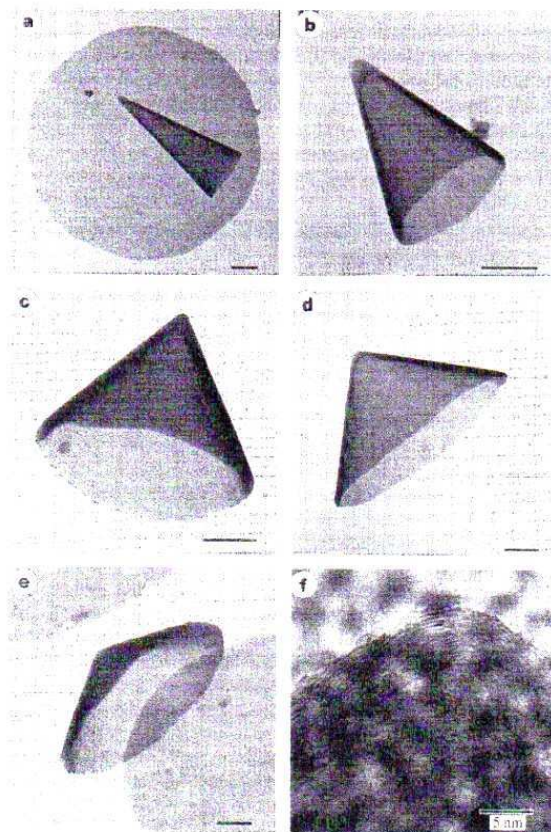


Figure 10 : images HRTEM de cinq formes possibles des nanocônes de carbone synthétisés par Krishnan et *al.*⁵³. La dernière image représente les multicouches de ces nanocônes (reproduction)

Le théorème d'Euler prévoit que pour l'association de 12 pentagones dans un réseau hexagonal, on obtient une structure fermée du type fullerène. Si ce nombre est réduit de moitié à 6 pentagones, il permet de construire une structure du type nanotube avec ses deux extrémités fermées. Par conséquent, les nanocônes de carbone ne peuvent posséder que 1, 2, 3, 4 ou 5 pentagones ce qui permet une inclinaison au niveau du sommet, et une base avec 11, 10, 9, 8 ou 7 pentagones. Les angles de sommet possibles sont $112,9^\circ$, $83,6^\circ$, $60,0^\circ$, $38,9^\circ$ et $19,2^\circ$ pour 1, 2, 3, 4 et 5 pentagones incorporés

respectivement. La Figure 10 illustre les différentes géométries possibles.

En 2002, une nouvelle variété des nanocônes a été synthétisée par pyrolyse d'un précurseur de palladium (par exemple l'acétyl-acétonate de palladium $[\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{O})\text{CH}_2]_2\text{Pd}$)⁵⁴ en atmosphère d'argon à une température de 850 à 1000°C. Cette nouvelle forme de nanocône fût appelée « Graphitic cones ». Ils possèdent une longueur de 5 microns, et certains présentent des angles de sommets qui ne sont pas prédits par le théorème d'Euler. Cette déviation fût attribuée à l'absence de pentagones fermés aux extrémités. Compte tenu de cette hypothèse, la synthèse des cônes avec deux ouvertures est devenue probable.

L'état actuel des études sur les nanocônes de carbone aboutit à une méthode de synthèse maîtrisée et une compréhension théorique approfondie⁵⁵⁻⁵⁸. Grâce à la méthode de dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma (Plasma-enhanced chemical vapor decomposition PECVD), des couches de nanocônes uniformes et alignées sont obtenues, soit sur un support de Si en utilisant un mélange $\text{C}_2\text{H}_2 - \text{NH}_3$ ⁵⁹, soit par décomposition du mélange $\text{Ar-H}_2\text{-CH}_4$ catalysé par Ni⁶⁰.

Les nanocornes de carbone (CNH pour carbon nanohorn) font parties de la famille de nanotubes de carbone et des fullerènes. Ils sont produits par la méthode d'ablation laser en absence de catalyseur⁶¹. Cette forme nouvelle de carbone consiste en un nanotube ayant une extrémité sous forme de cône comme l'illustre l'image MET présentée en Figure 11. La forme conique terminale de ces matériaux nous permet de faire une analogie avec les nanocônes de carbone.

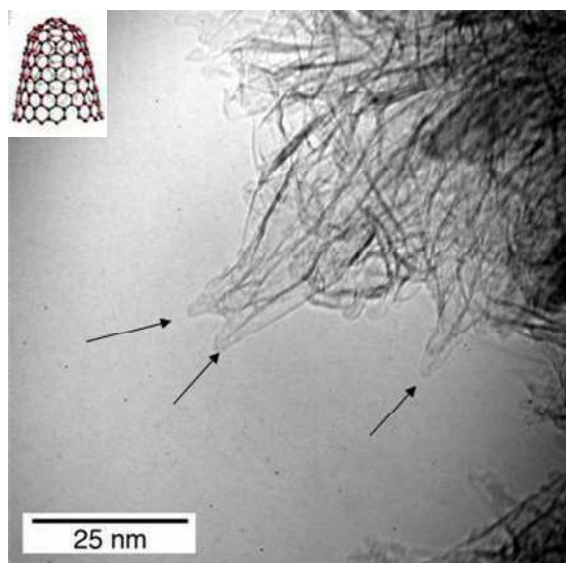


Figure 11 : Cliché MET des nanocornes de carbone⁶²

Grâce à leur méthode de synthèse sans catalyseur, sous argon à pression atmosphérique, les nanocornes présentent un pourcentage d'impuretés très faibles par rapport aux nanotubes de carbone où la présence d'un catalyseur métallique est nécessaire lors de la synthèse. Typiquement, les nanocornes monoparois présentent un diamètre moyen de 2 à 6 nm et une longueur moyenne de 40 à 50 nm. Il s'avère que les agrégats des nanocornes peuvent offrir des espaces nanométriques dans lesquels une quantité importante de gaz pourrait être adsorbée⁶³, conduisant ainsi à des applications potentielles comme l'adsorption d'hydrogène⁶⁴ et du méthane^{65,66}. Ce matériau montre une excellente capacité, pour stocker le méthane pouvant atteindre $160 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ à une température de 303 K et à une pression de 3,5 MPa.

II. Méthodes de fonctionnalisation et propriétés attendues

Toutes les formes carbonées décrites auparavant présentent un fort potentiel d'applications technologiques. Lorsqu'il s'agit de discuter des applications éventuelles, il

est nécessaire de distinguer les applications directes de celles indirectes.

L'application directe des fullerènes, nanotubes et nanoparticules dépend étroitement de leur prix de fabrication et du gain en qualité obtenu en utilisant ces matériaux. Les prix de fabrication de ces nouvelles formes de carbone ont considérablement baissé depuis leur première commercialisation, ce qui suggère une forte croissance d'utilisation. Les fullerènes possèdent des propriétés optiques avantageuses en tant que matériau photoconducteur pour la photocopie. Par leur forme sphérique très particulière, l'application dans le domaine de la tribologie paraissait évidente. Dans le domaine biomédical ou encore des conceptions des nouveaux polymères, les fullerènes paraissent également comme des candidats idéaux. Les nanotubes et les nanoparticules de carbone ont un champ d'application plus large à cause de leurs procédés de synthèses à plus grande échelle, et de rendements plus élevés que ceux des fullerènes. Ils peuvent encapsuler et ainsi protéger des atomes, molécules ou composés réactifs. Les nanotubes ont également une place naturelle dans le marché des fibres de carbone par le renfort d'autres matériaux en composites. Les matériaux nanocomposites ont ainsi pris une place importante depuis une dizaine d'années, surtout dans l'industrie aéronautique et les technologies du sport grâce à leur flexibilité unique, leur module d'Young et leur relative légèreté.

Quant à l'application indirecte, il apparaît évident que la modification chimique s'avère incontournable. La fonctionnalisation des nanotubes se traduit le plus souvent par une addition des groupements fonctionnels tels que $-OH$, $-COOH$, $>C=O$ etc. comme nous allons le développer dans la prochaine partie. Les remarquables propriétés intrinsèques des nanotubes de carbone permettent des applications multiples. Néanmoins, ces nanotubes s'agglomèrent sous forme de fagots à cause de fortes interactions de type Van der Waals. Cela rend difficile leur solubilisation dans l'eau ou

dans des solvants organiques. Les dérivés d'addition des nanotubes de carbone permettent de s'affranchir de cette barrière en vue de diversifier les champs d'applications. Cette fonctionnalisation consiste en une fixation plus ou moins aléatoire de groupes fonctionnels, tels que des polymères ou des matrices biopolymériques⁶⁷, à la surface du réseau carboné.

Les fonctionnalisations des nanotubes de carbone peuvent se distinguer selon différentes façons :

- La cible : SWCNTs et MWCNTs ;
- Les sites de réaction, c'est-à-dire fonctionnalisation des parois et fonctionnalisation des défauts comme l'illustre la Figure 12 où les groupes fonctionnels sont ajoutés aux parois et aux extrémités des SWCNTs ;
- La méthode avec des fonctionnalisations chimiques, biologiques ;
- La zone de fonctionnalisation exohedrale ou endohedrale ;

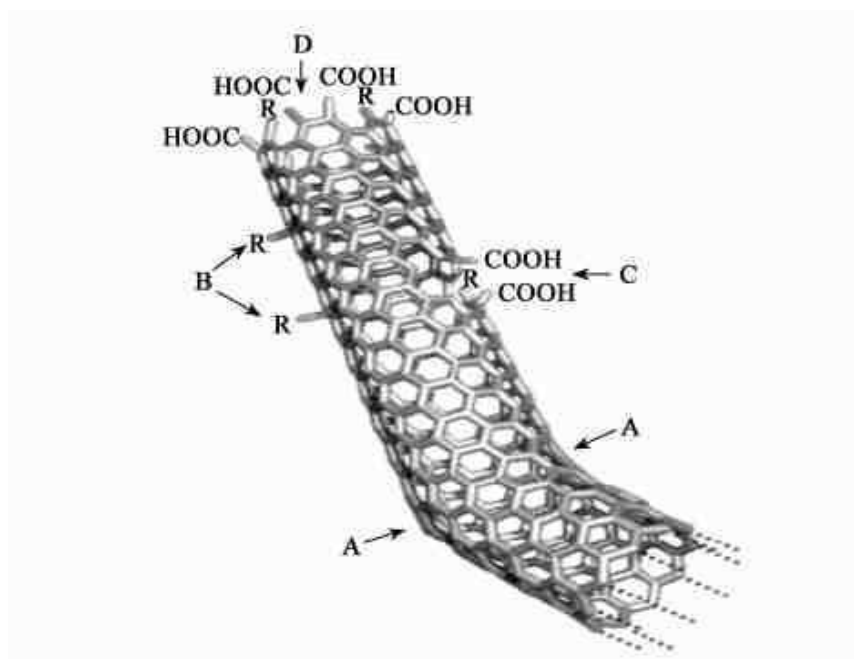


Figure 12 : Fonctionnalisation covalente des nanotubes de carbone par l'acide nitrique concentré

2.1 Fonctionnalisation covalente

2.1.1 Fonctionnalisation des nanotubes de carbone

La fonctionnalisation covalente est souvent le résultat d'une oxydation du précurseur carboné dans des conditions dures, expérimentées la plupart du temps depuis longtemps sur le graphite, les fibres ou les formes semi-cristallines à amorphes du carbone. Les premiers exemples de cette fonctionnalisation sont des oxydations (ou oxygénation) à chaud par l'acide nitrique concentré ou par le mélange $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$. De telles oxydations en phase liquide introduisent la formation sur les parois (souvent sur les défauts structuraux ou à l'extrémité du tube) de fonctions oxygénées diverses ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $>\text{C}=\text{O}$)⁶⁸⁻⁷⁰.

Liu et *al.*⁷⁰ relate la coupure de SWCNTs après un traitement acide prolongé (24 h) sous ultrasons. Les tubes coupés présentent une distribution de longueur voisine de 15 nm pour une distribution initiale de 280 nm. Les acides carboxyliques, présents sur toute la surface des parois mais plus particulièrement aux extrémités, sont utilisés pour greffer des groupements par le biais de fonctions esters ou amides. Ceci montre que l'oxydation en milieu acide peut également permettre l'obtention de tubes de longueurs calibrées. La première solubilisation des nanotubes a donc été développée à partir des tubes coupés par l'oxydation suivi d'un greffage de chaînes en C_{12} ^{71,72}. Ces tubes coupés sont solubles dans une solution organique telle que le disulfure de carbone (CS_2), le trichlorométhane (CHCl_3) ou encore le dichlorométhane (CH_2Cl_2)⁷¹. Selon la concentration des SWCNTs coupés, un changement de couleur très prononcé, de noir à brune est observé.

La plupart des travaux de recherche sur le greffage des nanotubes a été réalisée sur les SWCNTs. Une méthode analogue, oxydation puis greffage, a permis d'ajouter des

groupes polymériques fonctionnels de plus en plus encombrants⁷³.

La première solubilisation des MWCNTs fut décrite⁷⁴ en utilisant des groupes solubilisant beaucoup plus encombrants, comme des dendrons à 4 chaînes en C₁₆ autorisant une dissolution dans le tétrahydrofurane (THF) ou le chloroforme. Cette fonctionnalisation peut être assimilée à une fonctionnalisation par polymérisation. Gao et *al.* ont réussi à greffer le poly(méthyl méthacrylate) (PMMA) et le polystyrène (PS) sur des MWCNTs de façon covalente⁷⁵. Le PS a également été greffé par une voie *in situ* sur les parois convexes de MWCNTs par la méthode ATRP (Atom Transfer radical polymerization)⁷⁶.

2.1.2 Fonctionnalisation des nanocônes de carbone

Contrairement aux nanotubes, seules quelques tentatives de fonctionnalisation ont été décrites dans la littérature^{50,77,78}, et concernent toutes des études théoriques. Ainsi une fonctionnalisation a été proposée par la couverture de l'angle de sommet par l'addition de métallopypole impliquant le fer dans ses différents états d'oxydation⁷⁸. Une autre possibilité de fonctionnalisation consiste en un greffage sélectif des groupements radicalaires comme $\bullet\text{CH}_3$ ⁵⁰ schématisé en Figure 13. Une telle fonctionnalisation théorique serait, selon les calculs, expérimentalement visible en spectroscopie IR. Une autre application supposée concerne le piégeage des fullerènes. En effet, des calculs préliminaires suggèrent que les nanocônes possèdent une grande affinité moléculaire vis-à-vis des fullerènes. Pour obtenir ce genre de système piège hypothétique à base de nanocônes, une fonctionnalisation sélective de l'angle de sommet des nanocônes par un greffage d'une chaîne d'alkylthiol serait nécessaire, l'autre extrémité de la chaîne alkyl serait fixée sur une surface d'or (Figure 14 a). La fonctionnalisation sélective des nanocônes permettrait également l'addition sur leurs surfaces d'un complexe de

molécules thérapeutiques, le nanocarbone servant alors de médiateur de la molécule active (Figure 14 b).

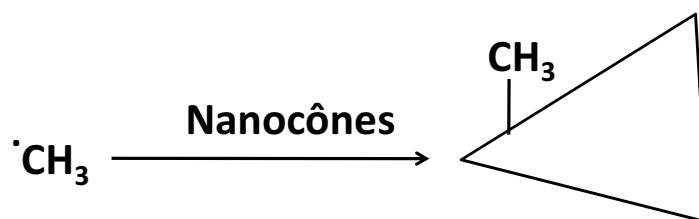


Figure 13 : Schéma de la fonctionnalisation par $\cdot\text{CH}_3$.

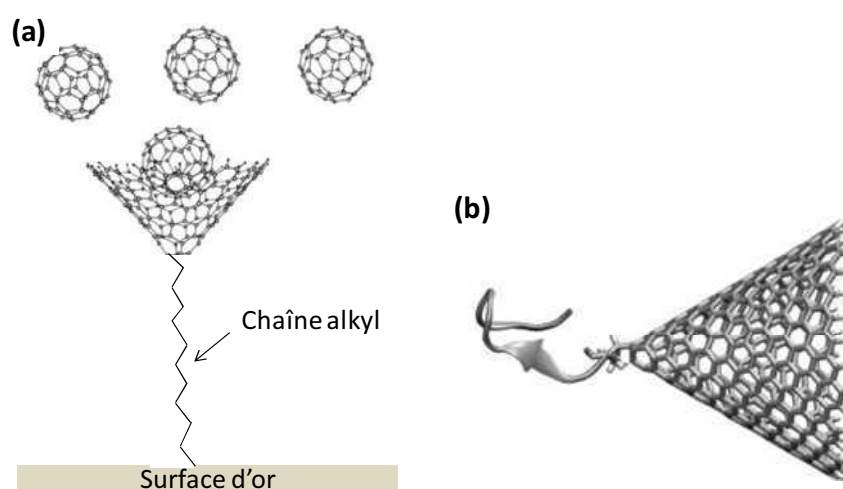


Figure 14 : Schéma représentatif de la fonctionnalisation des nanocônes : (a) pour le piégeage de fullerènes (b) par addition de peptide⁵⁰.

Bien que la fonctionnalisation des systèmes coniques soit limitée, on pourrait néanmoins se référer à une autre forme de nanocarbone, proche de celle des nanocônes : les nanocornes de carbone (Carbon NanoHorn CNH).

La fonctionnalisation des CNH est similaire à celle des CNT, le but étant toujours dans un premier temps leur solubilisation. Les calculs théoriques⁷⁹ ont montré que la surface courbée des CNH engendre une densité électronique plus élevée, ce qui rend le processus de fonctionnalisation par greffage de groupements chimiques préférentielle par rapport aux sites coniques. La Figure 15 est un exemple de CNH fonctionnalisés par une addition de cycle pyrrolidique⁸⁰. Les stratégies de solubilisation des CNH consistent en une

fonctionnalisation organique covalente des parois telle que l'incorporation des unités carboxyliques⁸¹, l'addition de tétrathiafulvalène (CNH-TTF)⁸² qui résulte en un nanocomposite soluble dans l'eau, et la polymérisation anionique sur la surface des CNH⁸³.

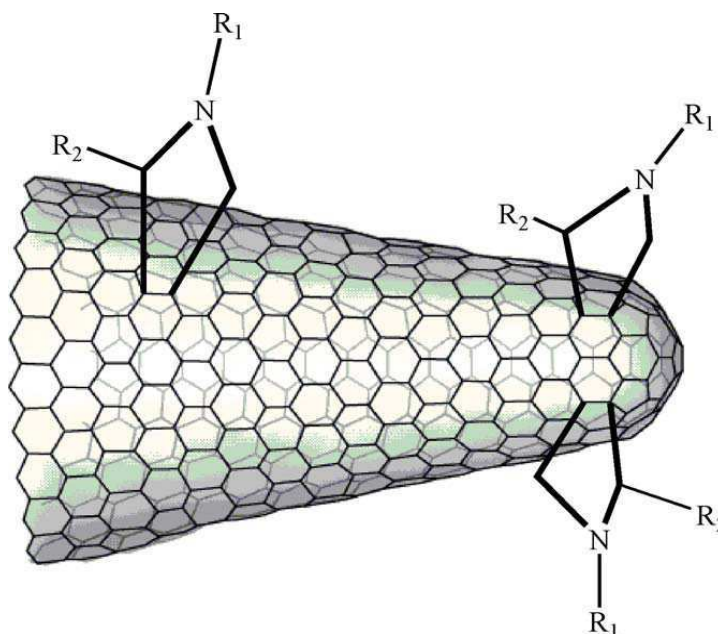


Figure 15 : Exemple d'une fonctionnalisation des CNH par le pyrrolidine⁸⁰

2.2 Fonctionnalisation non covalente

Depuis peu, un nouveau type de fonctionnalisation est intensivement développé. Cette fonctionnalisation consiste à enrouler un polymère autour de nanotubes sans liaison forte « covalente » entre les polymères greffés et les nanotubes. Cela permet à la fois la préservation de l'hybridation sp^2 , et la manipulation en phase liquide de tubes aux parois intactes, et donc aux propriétés physiques inchangées. Deux principales approches ont été décrites dans la littérature : 1) la synthèse *in situ* du polymère autour du nanotube⁸⁴ ; 2) l'incubation des nanotubes en présence d'une solution aqueuse du polymère^{85,86}.

Les forces intervenant dans cette fonctionnalisation sont souvent de trois types :

- Interactions de Van der Waals entre la surface des tubes et les groupes fonctionnels, y compris des liaisons hydrogènes (dodécylsulfate de sodium SDS⁸⁷, poly(vinyl-pyrrolidone)⁸⁵ ...) ;
- Interaction π - π (π -stacking) (pyrènes⁸⁸, poly(arylène éthynylène)⁸⁹ ...) ;
- Couplage entre les nanotubes et les polymères tels que les dérivés de poly-(phénylène)-vinylène⁷³ ou des espèces biologiques comme l'ADN⁹⁰.

Dans les fonctionnalisations évoquées jusqu'ici, une a été volontairement dissociée car elle retient notre attention, à savoir la fluoration. La chimie du fluor est une chimie difficile à mettre en œuvre à cause de la très grande réactivité du fluor moléculaire. Les enjeux de la maîtrise de cette méthode sont néanmoins considérables en particulier pour les applications électrochimiques et tribologiques.

2.3 Cas particulier de fonctionnalisation covalente : la fluoration

Le gaz de fluor moléculaire F₂ fut découvert en 1771 par le chimiste suédois Carl Wilhelm Scheele et le chimiste français Henri Moissan l'isola par électrolyse en 1886. F₂ est un gaz plus lourd que l'air, excessivement toxique et agressif. Il donne une couleur jaune pâle à température et pression ambiantes, et possède une odeur caractéristique. Il réagit violemment avec les matières organiques et certaines réactions peuvent être explosives. La manipulation de F₂ demande également un environnement dépourvu d'humidité pour éviter la formation de l'acide fluorhydrique HF.

L'étude de la fluoration des matériaux carbonés a débutée dans les années 30 avec la préparation de graphites fluorés. Ruff et Bretschneider⁹¹ furent les premiers à

synthétiser ces produits en remarquant qu'à un taux de fluoration élevé ($CF_{0,92}$), la couleur du composé passait du noir à grisâtre. Une série d'études a ensuite été réalisée⁹² impliquant différentes formes allotropiques du carbone, plus ou moins exotiques, et permettant une meilleure compréhension théorique sur les graphites fluorés⁹³. La fluoration s'est révélée comme une fonctionnalisation essentielle car elle s'avère efficace en vue de la modification des propriétés physico-chimiques des nanotubes de carbone. Pour ne citer que la propriété la plus évidente du greffage de fluor, un caractère hydrophobe marqué est attendu. De part la réactivité de F_2 , la fluoration s'inscrit dans une fonctionnalisation de type covalente. Pour la même raison, l'utilisation de l'élément fluor donne l'espoir d'obtenir de forts taux de greffage que ce soit sur les parois ou aux extrémités.

La réactivité des différentes allotropiques de carbone vis-à-vis du fluor peut être séparée en trois zones de température T_F :

- A basse température ($-10 < T_F < 50^\circ\text{C}$) pour les fullerènes et des carbones non cristallisés, la fluoration est efficace dès la température ambiante et un taux de fluoration F/C proche de 1 peut même être atteint
- A température moyenne ($50 < T_F < 300^\circ\text{C}$), les nanotubes monocouches réagissent.
- A haute température ($T_F > 300^\circ\text{C}$), la fluoration des graphites et des nanotubes multicouches commence à une température supérieure à 300°C du fait de leur degré élevé de graphitisation ou de l'accessibilité limitée aux tubes internes.

On comprend aisément les potentialités d'allier un élément aussi électronégatif que le fluor ($\chi = 4,0$ et $10,42$ dans l'échelle de Pauling et Mulliken, respectivement) à un élément présentant autant de variétés allotropiques. Les combinaisons sont nombreuses laissant envisager la modulation possible des propriétés recherchées : électrochimiques ou

tribologiques pour ne citer que les plus importantes. Par ces aspects, l'association entre le fluor et le carbone a donné naissance à des matériaux fluorocarbonés tout à fait originaux.

2.3.1 Les fluorofullerènes

En raison du caractère énergétique habituellement très fort de la liaison C-F, l'addition des molécules de fluor sur les fullerènes est sans doute l'une des réactions les plus aisées à réaliser et donne naissance aux dérivés les plus stables⁹⁴. Cette addition du fluor se produit généralement par fluoration directe, sous F₂ gazeux, conduisant à des produits polydisperses^{95,96}. L'addition du fluor devient de plus en plus efficace quand la température de fluoration augmente. Ce mode de synthèse constitue la méthode la plus adaptée à l'obtention de la saturation en fluor, sous forme quasiment exclusive, au voisinage de 300°C^{96,97}. Une température supérieure entraîne une rupture de la liaison C-C et conduit à une formation des groupements CF₂, CF₃ (hyperfluoration). Néanmoins une saturation de fluor ne signifie pas que la totalité des atomes de carbone se lie avec des atomes de fluor, un taux de fluoration de 80% (rapport molaire F/C=0,8), soit C₆₀F₄₈, semble correspondre au maximum envisageable en raison de l'encombrement stérique à la surface externe de la molécule, et aux ruptures homolytiques au sein du squelette interne qui se produisent au-delà^{96,97}. La dimensionnalité nulle du réseau carboné initial est conservée après la fluoration tout comme la forme sphérique pour C₆₀F₄₈ contrairement aux taux de fluoration plus faibles. Par ailleurs, comme la fluoration est souvent plus efficace en surface de grain, les réseaux les moins compacts se fluoront plus rapidement, comme en témoigne le cas du C₇₀ par rapport au C₆₀²².

Bien que le composé C₆₀F₄₈ puisse être obtenu de façon homogène, le contrôle de la stœchiométrie des composés moins fluorés demeure l'obstacle principal à contourner en matière de synthèse de fluorofullerènes. Les progrès ont été accomplis par la mise en

œuvre de procédé de fluoration contrôlée en utilisant certains fluorures inorganiques en qualité d'agents fluorants. Boltalina et *al.* ont largement contribué à ce domaine de recherche. Ces travaux ont conduit à isoler les espèces $C_{60}F_{18}$ ⁹⁸ et $C_{60}F_{36}$ ⁹⁹ de très grande pureté. Il s'agit ici d'une fluoration du fullerène par décomposition de MnF_3 ou CeF_4 à une température de réaction variant entre 330 et 480°C. L'utilisation d'un mélange MnF_3/K_2NiF_6 à 480°C s'avère également très efficace. La Figure 16 montre un classement des agents fluorants binaires pour la synthèse de C_{60} .

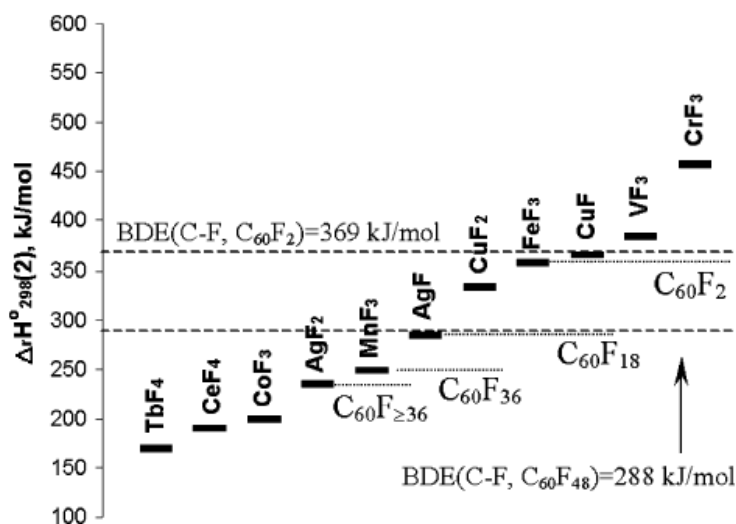


Figure 16 : Echelle du pouvoir fluorant de fluorures inorganiques¹⁰⁰.

La structure moléculaire des fluorofullerènes tels que $C_{60}F_{18}$ ¹⁰¹, $C_{60}F_{36}$ ¹⁰², $C_{60}F_{48}$ ⁹⁷ déterminée par la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) a révélé que, pour une composition donnée, plusieurs isomères de configuration peuvent coexister. Par exemple la synthèse de $C_{60}F_{18}$, constitué d'un hémisphère fermé par une surface plane, a permis l'obtention d'un produit quasiment pur sous forme d'un seul isomère dans lequel la position des 18 atomes de fluor est parfaitement identifiée alors que le produit $C_{60}F_{24}$ est constitué d'un mélange de plusieurs isomères¹⁰¹.

2.3.2 Les fluorotubes

Selon les travaux d'Hamwi et *al.*¹⁰³ sur les MWCNTs, la température de fluoration influe sur la microtexture des nanotubes. La réaction à haute température (500°C)¹⁰⁴ avec du fluor gazeux donne naissance à un composé de formule $\text{CF}_{1,0}$ dans lequel la structure tubulaire initiale est déformée, comme en témoigne la Figure 17 ci-dessous. Ainsi, ce fort taux de fluoration ($\text{F/C} = 1$) introduit un grand nombre de défauts et un important désordre structural. L'accumulation des défauts de surface engendrés, voire la combustion des tubes deviennent importantes et aboutissent à la destruction des tubes si la température est augmentée ou le temps de fluoration allongé.

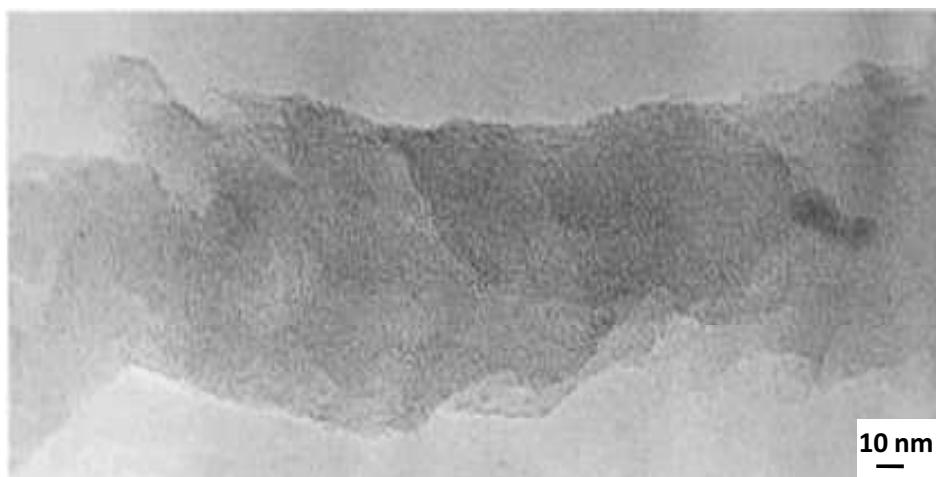


Figure 17 : Cliché MET d'un nanotube de carbone multiparois fluoré¹⁰³

Quelques années plus tard, des travaux de recherche ont porté sur les SWCNTs¹⁰⁵ et leur mécanisme de fluoration a été étudié par microscopie à effet tunnel (STM) montrant que la fluoration se produit par addition 1-2 ou 1-4 des atomes de fluor sur les hexagones du réseau carboné. Ce phénomène se traduit par une fluoration inhomogène dans la direction de l'axe du tube. Les méthodes de fluoration de SWCNTs par voie plasma ont aussi connu un développement récent¹⁰⁶. Elles ont mis en évidence une fluoration de surface des SWCNTs, rapide et efficace. Ces méthodes restent une voie douce, limitant les phénomènes parasites de destruction des édifices tubulaires initiaux sans avoir recours au fluor moléculaire, plus cher et dangereux. Les SWCNTs synthétisés

par cette méthode conservent leurs propriétés intrinsèques permettant la dissolution et la dispersion dans les polymères comme renfort¹⁰⁷⁻¹¹¹.

Par ailleurs, la fluoration peut donner lieu à des substitutions nucléophiles avec des alkylolithiums, dans l'objectif de greffer des groupes fonctionnels sur les parois des nanotubes. Dans l'espoir d'abaisser la température de fluoration et de mieux contrôler le nombre de fluor fixé sur les nanotubes, plusieurs voies de fluoration avaient été testées avant le début de notre étude : soit par l'introduction d'un catalyseur HF et IF₅ afin de constituer un mélange de gaz avec F₂, soit en utilisant BrF₃ pour pouvoir fluorer les MWCNTs à température ambiante¹¹². Plus récemment, XeF₂ a été utilisé¹¹³ comme agent fluorant pour les MWCNTs à température ambiante. Cette méthode ne donne qu'une fluoration partielle des nanotubes, essentiellement extérieure. Toutes ces méthodes de fluoration n'ont permis d'obtenir qu'une fluoration partielle (CF_x avec $x \leq 0,4$).

La différence de morphologie entre les MWCNTs et les SWCNTs engendre une réactivité différente vis-à-vis du fluor moléculaire. Les nanotubes multicouches semblent plus résistants que les monocouches à la fluoration à haute température sans doute en raison de leur plus gros diamètre. En effet, la courbure des parois fragilise l'édifice⁹⁴. L'accessibilité du fluor aux parois internes peut également être invoquée dans le cas de tubes multiparois en poupées russes.

2.3.3 Fluoration des nanocornes

Les études de la fluoration de ces matériaux restent peu nombreuses, seule une étude de la fluoration directe des CNH monoparois a été reportée dans la littérature¹¹⁴. La fluoration a été réalisée entre 30°C et 200°C avec du fluor moléculaire conduisant à un rapport molaire F/C allant de 0,25 à 0,45. Les CNH conservent leur structure initiale avec une composition chimique de CF_{0,45} à 200°C. Toutes les surfaces des cornes sont

couvertes par les atomes de fluor, créant ainsi des ouvertures des parois de dimensions nanométriques. Ceci résulte en de meilleures performances en adsorption des gaz car les molécules, diazote par exemple, peuvent être aussi adsorbées à l'intérieur des nanocornes grâce à ces ouvertures générées par la fluoration.

Ces résultats confirment une nouvelle fois que la fluoration s'impose comme une des méthodes les plus efficaces pour fonctionnaliser les nanocarbone. Egalement sous forme conique, les nanocônes pourraient être fonctionnalisés par la fluoration afin d'élargir leurs domaines d'application.

III. Méthodes de fluoration et versatilité de la liaison C-F

3.1 Méthodes de fluoration

3.1.1 Fluoration en milieu aqueux

A cause de sa grande réactivité, l'utilisation du fluor gazeux a longtemps été un obstacle pour les chercheurs. La fluoration était généralement obtenue en milieu aqueux, la plupart du temps selon des méthodes issues de la chimie organique. Le principe de l'addition des atomes de fluor sur une molécule organique ou un polymère se traduit par une réaction du type nucléophile, selon une réaction d'halogénéation. L'introduction d'un atome de fluor dans une molécule organique produit un effet significatif changeant profondément les propriétés des composés de départ telles que l'activité biologique de la molécule, le métabolisme, la solubilité et l'hydrophobicité, etc. Les applications de ces composés organiques fluorés sont diverses, dans le domaine médical et pharmaceutique notamment. Les sources de fluor, appelées également agent fluorant, sont souvent des fluorures organiques, capable de libérer du fluor au milieu aqueux, comme par exemple le

N-fluorobenzene-sulfonimide (NFSi) ou SelectfluorTM (Figure 18)¹¹⁵.

Leur efficacité et leur sélectivité sont intéressantes mais une étape finale est déterminante ; elle consiste en l'élimination du sous produit formé après défluoration de l'agent fluorant pour atteindre des puretés irréprochables souvent indispensables pour les applications envisagées.

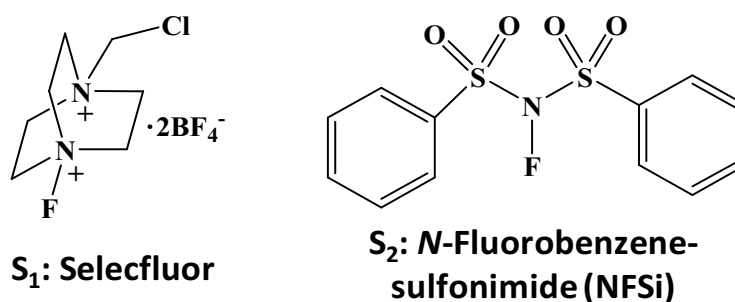


Figure 18 : Exemples de deux sources de fluor

De manière générale, la fluoration des molécules organiques et des polymères, ainsi que la synthèse des fluorures nécessitent un apport de fluor par un composé contenant ces atomes de fluor, souvent en milieu aqueux. Cette voie de fluoration s'avère simple à mettre en œuvre. Cependant, d'autres méthodes de fluoration existent, plus particulièrement la réaction gaz/solide. Parce qu'elle correspond au savoir-faire du laboratoire, nous accorderons une attention particulière à cette voie en développant plusieurs techniques de fluoration par réaction gaz/solide.

3.1.2 Fluoration par réaction gaz/solide

La fluoration directe par F₂ gazeux à haute température consiste à faire réagir directement une atmosphère de fluor moléculaire gazeux sur un solide. Les carbones amorphes hautement fluorés sont préparés par cette méthode de synthèse à basse température. Une meilleure organisation des plans de graphène donne lieu à une stabilité thermique et chimique accrue comme pour le graphite ou les nanotubes de carbone

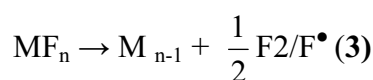
multicouches. La fluoration de ces matériaux se fait alors à plus haute température.

Cette fluoration directe à température moyenne ($\approx 200^\circ\text{C}$) a été également proposée pour la fluoration des polymères¹¹⁶. L'addition d'atomes de fluor sur une double ou une triple liaison d'un polymère a longtemps été considérée comme impossible. Merritt reporta pour la première fois la synthèse en ajoutant directement des atomes de fluor sur un polymère¹¹⁷. Dans la plupart des cas, la fluoration directe nécessite une dilution du fluor gazeux en le mélangeant avec un gaz inerte (N_2 , He et Ar). Ce point sera développé un peu plus tard dans ce mémoire.

La fluoration en milieu catalytique utilise un mélange gazeux $\text{F}_2(\text{g})/\text{HF}(\text{g})/\text{MF}_n(\text{g})$ ($\text{MF}_n = \text{IF}_5$, BF_3 et ClF_3, \dots)¹¹⁸. Le fluorure inorganique MF_n est formé *in situ* sous courant dynamique de fluor moléculaire dans la zone chaude du réacteur alors que la poudre d'une matrice carbonée se trouve à température ambiante. Pour les graphites fluorés, la teneur en fluor des produits obtenus est variable selon le catalyseur choisi : $\text{CF}_{0,89}\text{I}_{0,02}\text{H}_{0,06}$, $\text{CF}_{0,47}\text{B}_{0,02}\text{H}_{0,06}$ et $\text{CF}_{0,42}\text{Cl}_{0,02}\text{H}_{0,06}$ ^{119,120}. Un traitement de post-fluoruration sur les graphites fluorés préparés par cette méthode s'avère utile afin d'accroître la teneur en fluor, mais aussi de modifier leurs caractéristiques physico-chimiques, et donc d'ajuster leurs propriétés tribologiques et électrochimiques. Ces composés ont subi une post-fluoruration à des températures comprises entre 150 et 680°C ¹¹⁹. Cette post-fluoruration est progressive et conduit à des composés qualifiés d'« hybrides ». En effet, la nature de la liaison C-F change progressivement avec la température de post-traitement. De covalente affaiblie (ou « semi-covalente »), la liaison C-F est convertie en covalente pure.

L'utilisation des agents fluorants est réservée la plupart du temps à la synthèse des molécules organiques fluorées en employant des agents fluorants liquides et solides¹²¹. Les agents fluorants solides ont aussi été utilisés pour la fluoration des fullerènes⁹⁸.

Néanmoins depuis 1997, grâce à la baisse du prix du fluor moléculaire, la fluoration directe est devenue une solution souvent compétitive¹²². La méthode par décomposition d'un agent fluorant solide reste néanmoins intéressante en termes de simplicité de mise en œuvre et de contrôle possible de la quantité de fluor additionné. Les produits requis sont formés par le chauffage d'un agent fluorant et du produit de départ dans une gamme de températures caractéristique de chaque système, l'idée étant d'ajuster le choix du fluorure possédant une température de décomposition proche de la température de fluoration de la cible¹²³ selon l'équation générale :



Les fluorures potentiellement candidats sont souvent des composés de fluorures d'élément à leur plus haut degré d'oxydation. On retrouve généralement les fluorures de cérium CeF_4 , de manganèse MnF_4 , de cobalt CoF_3 , d'argent AgF_2 , de terbium TbF_4 ^{121,124,125}, ou ceux issus des systèmes binaires (KF-CoF_3 , KF-NiF_4 ou NaF-PrF_4) tel que KCoF_4 , K_3NiF_7 , K_2NiF_6 et Na_3PrF_7 ^{125,126}. Le pouvoir fluorant de ces fluorures dépend du métal, selon un classement établi par Goryunkov et *al.* pour la fluoration des C_{60} (*cf.* Figure 16)¹⁰⁰.

Dans une stratégie d'élargissement de l'éventail de matériaux à fluorer, des fullerènes au graphite en passant par les polymères et les nanotubes, l'établissement de nouvelles stratégies de synthèse constitue le point de départ de notre travail.

Notre travail de thèse se consacrera essentiellement à la méthode de fluoration, adaptée aux nanomatériaux de carbone. Une autre approche de la fluoration, totalement nouvelle, a aussi été développée. Il s'agit également d'une fluoration à température ambiante. Pour compenser le faible apport énergétique lié à la température basse, la réaction est assistée par une irradiation de différentes énergies, dans l'ultraviolet ou

gamma. La pression partielle du fluor est modulable par mélange avec un gaz inerte en fonction de matériau de départ.

La richesse de la combinaison entre le fluor et le carbone s'exprime par la diversité des formes de carbone, comme nous l'avons décrit précédemment, mais aussi par la versatilité de la liaison C-F.

3.2 Effet de graphitisation

La réactivité vis-à-vis du fluor des carbones dépend non seulement du matériau de départ comme les MWCNTs et les SWCNTs, mais aussi de son état de graphitisation à haute température et sous atmosphère inerte. Une meilleure organisation du matériau carboné induit une résistance chimique accrue à la fluoration. Pour illustrer ce phénomène, il convient de comparer les températures de fluoration du graphite et d'un carbone amorphe. Pour s'approcher du taux maximal théorique de $F/C = 1$, le graphite nécessite une température sous F_2 pur de 500 à 600°C alors qu'une élévation modérée de la température suffit lorsque le matériau carboné est faiblement organisé¹²⁷.

3.3 Nature de la liaison C-F

La force des interactions entre le carbone et le fluor peut varier dans de larges proportions contrairement aux composés carbone/hydrogène (C/H), dans lesquels la liaison C-H est purement covalente. Il s'agit d'une interaction faible dans le cas de l'adsorption du fluor à la surface du matériau carboné, ou au contraire, quand la réaction se produit à haute température sous fluor gazeux, la liaison sera forte, c'est-à-dire covalente. Ainsi, la nature des liaisons peut prendre un caractère covalent, « semi-ionique »¹²⁸ ou ionique.

Dans un premier temps, nous décrirons les graphites fluorés covalents puis l'affaiblissement possible de sa covalence en fonction de l'environnement de la liaison C-F. Les graphites fluorés seront les matériaux de référence.

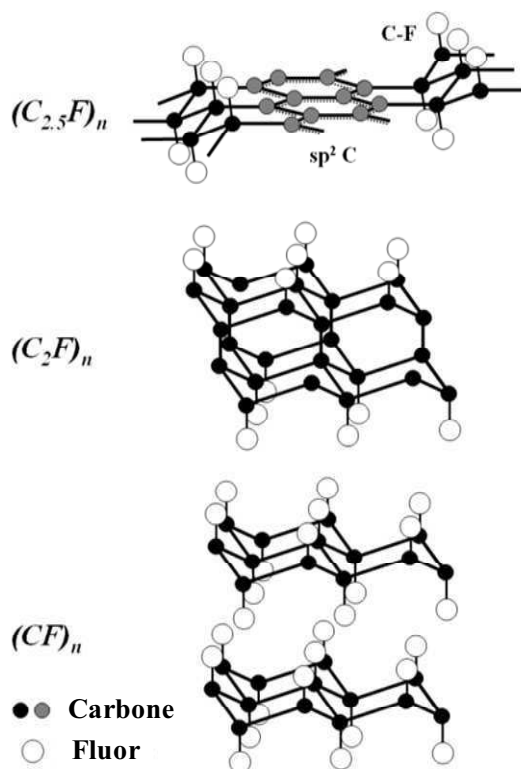


Figure 19 : Empilement des couches fluorocarbonées dans un composé d'intercalation du graphite avec le fluor $(C_{2.5}F)_n$ et les graphites fluorés $(C_2F)_n$ et $(CF)_n$

La fluoration conduit essentiellement à la formation d'une liaison forte entre les atomes de carbone et de fluor (C-F). Il est aussi possible que la fluoration forme des groupements de type CF_2 , CF_3 en bords des plans du graphène ou aux extrémités des nanotubes¹²⁹. Les études sur les graphites fluorés ont montré que, quand la température de réaction est fixée entre 350°C et 640°C, deux phases fluorées se forment : le poly(monofluorure de dicarbone) $(C_2F)_n$ et le poly(monofluorure de carbone) $(CF)_n$. Plus précisément, ces deux types sont formés dans les domaines de températures 300-400°C et 400-640°C, respectivement.

Quel que soit le composé, l'atome de carbone requière une hybridation sp^3 en s'associant avec le fluor créant une distorsion du réseau de carbone. Ce réseau hexagonal passe de planaire à une configuration chaise ou bateau dans le cas des graphites fluorés (Figure 19). Les liaisons C-F sont perpendiculaires au plan déformé.

La structure des $(CF)_n$ (Figure 20 a) fut d'abord décrite selon un arrangement des feuillets fluorocarbonés de type A/A' dans lequel les cycles à 6 carbones sont en configuration soit chaise connectée en position *trans*^{92,130} soit bateau en connexion *cis-trans*^{130,131}. La forme chaise est la conformation stable mais, suivant les conditions de synthèse, la proportion de cette configuration peut varier¹³². La distance interfeuillet est de l'ordre de 0,567 nm. Cette phase comprend une seule couche d'atomes de carbone entre les deux couches d'atomes de fluor adjacentes.

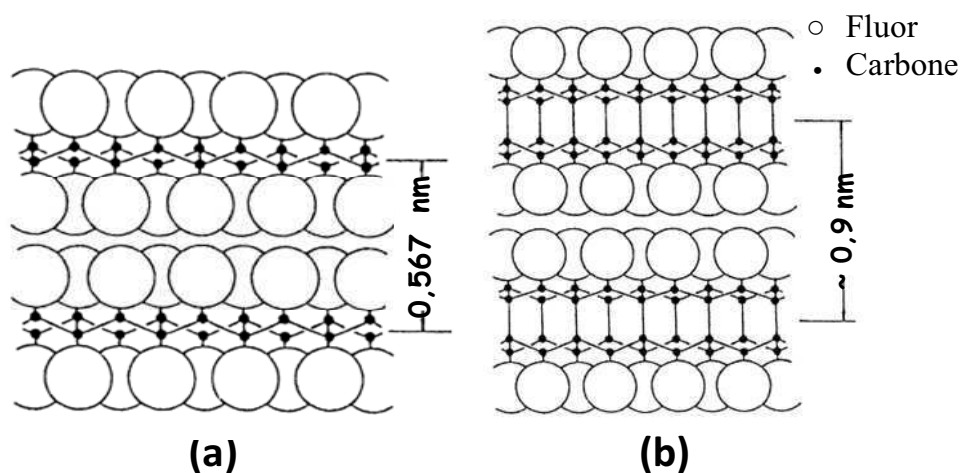


Figure 20 : Modèles structuraux proposés pour décrire les graphites fluorés covalents $(CF)_n$ (a) et $(C_2F)_n$ (b)

La phase $(C_2F)_n$, moins dense en fluor, est arrangée selon un type AB/B'A' avec une périodicité proche de 0,9 nm^{132,133}. La structure peut être décrite selon deux couches d'atomes de fluor adjacentes séparées par deux couches d'atomes de carbone liés par une liaison covalente C-C selon l'axe c dans le réseau hexagonal, où le carbone est hybridé sp^3

(Figure 20 b).

Les plans fluorocarbonés sont très similaires dans les deux phases $(C_2F)_n$ et $(CF)_n$: la distance F-F vaut 0,25 – 0,26 nm et chaque atome de fluor est entouré de six voisins, trois atomes de fluor dans le plan contenant le carbone considéré et trois autres dans le plan adjacent. Ainsi, les distances C-F dans ces phases sont toutes de 0,136 nm, déterminées par Sato et *al.*¹³⁴ en utilisant la diffraction neutronique. Cette valeur est de 0,137 nm en considérant un calcul théorique DFT¹³⁰, et de 0,139 nm \pm 0,002 par mesure en RMN du solide du ^{13}C en polarisation croisée inverse (inverse CP-MAS)¹¹⁹.

Lorsque le taux de fluoration maximal n'est pas atteint dans un plan graphitique, une partie des atomes de carbone conserve leur hybridation sp^2 originelle. Des liaisons C-F impliquant un carbone sp^3 coexistent avec ces atomes non fluorés (Figure 19). Il en résulte une hyperconjugaison entre ces liaisons C-F et les orbitales atomiques ($2p_z$) non impliquées dans l'hybridation sp^2 du carbone non-fluoré voisin. Cette hyperconjugaison affaiblit la liaison C-F, qui reste néanmoins covalente. Ce phénomène a été mis en évidence par Sato et *al.*¹³⁵ sur un composé d'intercalation graphite-fluor (GIC-F) puis confirmé par RMN du solide sur un composé de type $(C_{2,5}F)_n$ ¹³⁶. Le terme « semi-covalent » ou « semi-ionique » avait auparavant été souvent employé, nous privilégierons, dans la suite de ce mémoire, la notion de « covalence affaiblie ». Un caractère ionique pour la liaison C-F est observé dans des composés d'intercalation du graphite impliquant l'ion F^{-137} .

De manière générale, la fluoration des matériaux carbonés dépend de plusieurs paramètres tels que la nature des matériaux de départ, la température et la méthode de fluoration. Cette multitude de paramètres conduit à des liaisons C-F différentes. Il est important de disposer des techniques de caractérisation adaptées. Nous listons ici les plus

utilisées.

- **La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)** est sans doute la méthode la plus simple à mettre en œuvre et la plus directe. Cette technique reflète directement les différentes énergies de vibration de la liaison C-F au travers de sa fréquence de vibration ν . Cette fréquence de vibration dépend de la nature de la liaison formée lors du processus de fluoration. Une bande observée vers 1220 cm^{-1} est caractéristique d'un caractère covalent comme dans le cas d'un graphite fluoré préparé à haute température¹³⁸. Cette fréquence se déplace progressivement vers 1100 cm^{-1} quand le caractère covalent s'affaiblit. Cette diminution du nombre d'onde est due à l'hyperconjugaison entre les liaisons C-F et les carbones non-fluorés voisins.

- **La spectroscopie photoélectronique des rayons X**¹³⁹ (X-ray Photoelectrons Spectroscopy (XPS)) prend en compte l'énergie de dissociation des différents types de liaison, localisée en surface des matériaux analysés. L'analyse peut être réalisée sur les différents éléments, les régions C_{1s} et F_{1s} sont sondées. Pour la quantification, des facteurs de sensibilité doivent être affectés à chaque élément, typiquement 1 et 0,25 pour les photoélectrons F_{1s} et C_{1s} . L'analyse des spectres demande une déconvolution minutieuse, et toutes les contributions de chaque type de liaison sont assez proches les unes après les autres, rendant parfois ambiguë l'interprétation. Un écart important peut être relevé entre le taux de fluoration obtenu par XPS, sondant la surface et le taux global par analyse élémentaire. Cette différence est mise à profit pour mettre en évidence les gradients de fluoration.

- Durant ce travail, nous avons privilégié une quantification moyenne dans tout le volume obtenue par **Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)**. Elle constitue

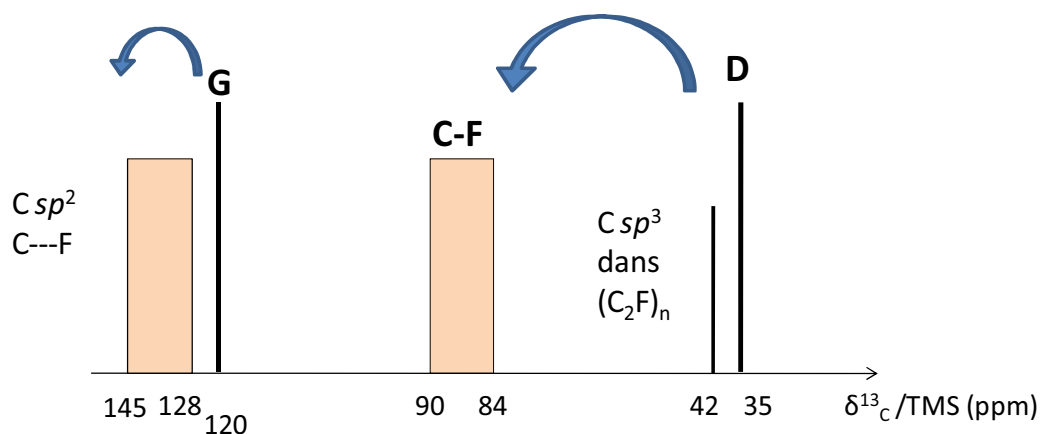
notre technique de référence pour l'étude de carbones fluorés. Contrairement à l'XPS, cette technique offre les avantages d'être non destructrice, les contributions des différents types de liaison sont bien séparées, grâce notamment à la technique de rotation à l'angle magique, les effets de couplage dipolaire et de l'anisotropie de déplacement chimique sont moyennés voire annulés dans certains cas.

Contrairement à la diffraction des rayons X (DRX), la RMN du solide reste sensible pour des matériaux non organisés cristallographiquement fournissant des informations multiples sur l'environnement du noyau considéré. Elle est donc une technique bien adaptée pour l'étude des carbones fluorés. La force des interactions entre les noyaux de fluor et de carbone renseigne sur la nature de la liaison C-F et donc, indirectement, sur l'état d'hybridation des atomes de carbone. La dynamique moléculaire dans ces matériaux pourra être appréciée par l'évolution en température des temps de relaxation spin-réseau (relaxation longitudinale) T_1 ou spin-spin T_2 (relaxation transversale) (*cf.* Annexe 2-I) ¹¹⁹.

Les mesures RMN sont réalisées sur les noyaux ^{19}F et ^{13}C , en rotation à l'angle magique (MAS pour Magic Angle Spinning). Cette technique permet de réduire, voire d'annuler les phénomènes de couplage dipolaire qui constitue le phénomène majeur en ^{19}F ou l'anisotropie de déplacement chimique dans le cas de ^{13}C . En effet, contrairement à la RMN du liquide, pour laquelle le mouvement moléculaire rapide moyenne les interactions dipolaires et l'anisotropie de déplacement chimique, celles-ci dominent les mécanismes de relaxation nucléaire dans les solides se traduisant par un élargissement et une déformation des spectres. L'échantillon placé dans un rotor est mis en rotation en orientant suivant un angle de $54,74^\circ$ par rapport au champ magnétique statique B_0 , le but étant de simuler le mouvement moléculaire isotrope possible en phase liquide.

D'après Resing et *al.*¹⁴⁰, le signal en RMN ^{13}C du graphite pur (carbone sp^2) est attendu vers 120 ppm par rapport au tétraméthylsilane (TMS). Cependant, due à la faible interaction entre les atomes de fluor et les carbones graphitiques possédant une hybridation sp^2 , le déplacement chimique δ se situe dans un domaine compris entre 115 et 145 ppm. La grande variété des formes allotropiques de carbone et la nature des interactions C-F font que ce domaine est assez large. Il s'agit d'une interaction faible entre les atomes de C et F, notée C--F. Quand le caractère covalent de la liaison augmente, *i.e.* l'interaction C-F impliquant un atome de carbone hybridé sp^3 est plus forte, le déplacement chimique observé est compris entre 82 et 90 ppm (Figure 21). Enfin, les atomes de carbone possédant une hybridation sp^3 de type diamant présente un déplacement chimique proche de 35 ppm.

Dans le cas général, lorsque les mesures sont réalisées sur le noyau ^{19}F , quatre contributions peuvent être enregistrées : les groupements CF_3 (-78/88 ppm/ CFCl_3), CF_2 (-119/129 ppm), les liaisons C-F covalentes (de -149 ppm pour la covalence affaiblie à -189 ppm dans le cas d'une liaison purement covalente). Le gain en résolution permis par la rotation à l'angle magique permet de séparer les différentes contributions. La gamme de déplacements chimiques est donc large lorsque la mesure est réalisée tant en ^{19}F (\square -78 \rightarrow -190 ppm/ CFCl_3) qu'en ^{13}C (35 \rightarrow 140 ppm/TMS).



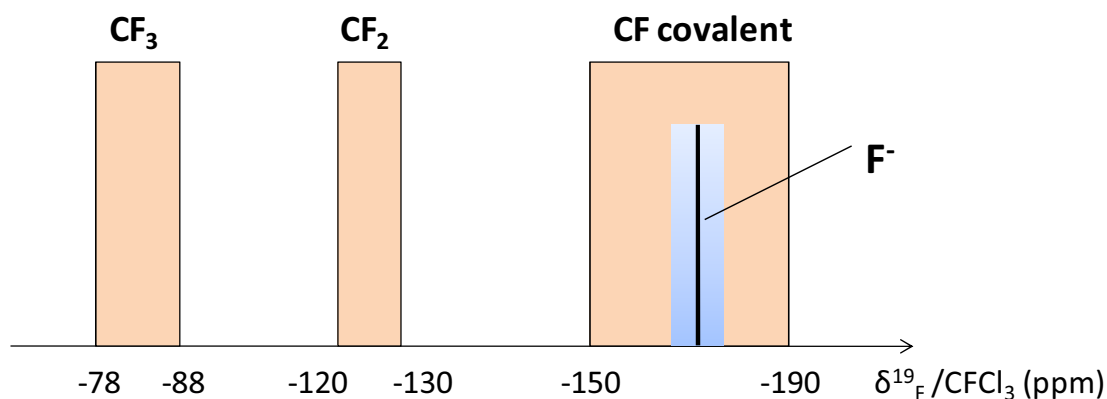


Figure 21 : Déplacements chimiques pour différentes contributions dans le cas du graphite fluoré

La Figure 21 résume les déplacements chimiques attendus pour les différentes contributions dans le cas du graphite fluoré. Pour les carbones en interaction avec le fluor, sp^2 ou sp^3 , la résonance est décalée vers les plus fortes valeurs de déplacements chimiques par comparaison avec la référence, graphite ou diamant, respectivement.

Les mesures peuvent aussi être réalisées en polarisation croisée $^{19}\text{F} \rightarrow ^{13}\text{C}$ (CP). Un gain de temps est ainsi obtenu au détriment de la quantitativité qui est alors perdue. La technique par polarisation croisée permet non seulement de distinguer les groupements CF, CF_2 et CF_3 , mais aussi, en modifiant légèrement la séquence CP par l'ajout d'une impulsion supplémentaire de durée variable, de déduire la longueur de liaison C-F. Une bonne corrélation a été obtenue entre longueur de liaison et covalence¹⁴¹. Davantage de détails seront donnés au chapitre 2.

Matériaux	Déplacements Chimiques (ppm)						
	$^{13}\text{C}/\text{TMS}$				$^{19}\text{F}/\text{CFCl}_3$		
	C	C--F	C-F	CF_2	C-F	CF_2	CF_3
Graphite	120						
$(\text{CF})_n$ covalent			84-88	110	-170 à -190	-110	
C_xF semi-ionique $\text{CF}_{0,89}(\text{IF}_y)(\text{HF})_z$		134	79		-140 à -160		

Charbons fluorés		129	86	112	-140 à -200	-100 à -160	-60 à -90
Coronène fluoré	136	86	113				
PVDF (CF₂CF₂)_n				120		-115	
C₆F₆					-165		
CF₂H₂					-145		
C₆H₄F₈					-228	-124	

Tableau 1 : Déplacements chimiques de différents carbones fluorés

En complément, le Tableau 1 récapitule les déplacements chimiques de différents matériaux : graphite fluorés ^{137,142}, charbons fluorés ¹⁴³, coronène fluorés ¹⁴³ (molécule plane, de formule (C₂₄H₁₂) constituée de phényles accolés), PVDF ¹⁴⁴ (chaîne polymérique de formule (CF₂CF₂)_n) et poly(p-phénylène) fluorés ^{145, 146} (de formule initiale (C₆H₄) constituée de chaîne de phényles reliés exclusivement en position para).

Nous venons de décrire la versatilité de la combinaison entre le fluor et le carbone. Sa conséquence directe sera un large champ d'applications couvrant tout le domaine de taux de fluoration.

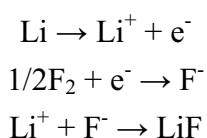
IV. Propriétés et applications potentielles des nanocarbones fluorés

Actuellement, les deux principales applications industrielles des graphites fluorés concernent la lubrification et les piles primaires au lithium. D'une part, leur bidimensionnalité et le glissement facilité par la répulsion entre plans fluorocarbonés sont mis à profit dans le domaine de la tribologie (lubrifiant solide). D'autre part, grâce à leur coût de fabrication relativement faible, ainsi que leurs caractéristiques physico-chimiques

intéressantes, les graphites fluorés sont également utilisés comme électrode positive de pile à ion lithium. Ces deux volets seront abordés successivement.

4.1 Electrochimie : électrode positive de batterie primaire au lithium

Théoriquement, l'enthalpie libre de formation de LiF est $\Delta_f G^\circ = -587 \text{ kJ mol}^{-1}$, ce qui correspond à un potentiel de 6,08 V ($\Delta_f G^\circ = -nFE^\circ$ avec $n = 1$ et F est la constante de Faraday : $96486 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$) lors du processus de décharge à partir du fluor moléculaire et du lithium selon les réactions :



Une telle électrode de fluor gazeux pourrait engendrer une capacité massique de $1410 \text{ Ah}\cdot\text{kg}^{-1}$ et une densité d'énergie de $8576 \text{ Wh}\cdot\text{Kg}^{-1}$ ¹⁴⁷.

Dans la pratique, l'énergie utilisable ne présente qu'une faible proportion car les pertes d'énergie durant le processus de décharge dans la cellule électrochimique sont nombreuses, comme par exemple, l'état physique de l'élément du fluor dans l'électrode positive. Du fait de sa grande réactivité, ainsi qu'une densité faible de l'élément fluor présente dans la phase gazeuse, le fluor moléculaire ne peut pas être employé comme électrode positive et doit être remplacé par une électrode solide capable de libérer des ions F^- par réduction. Les matériaux carbonés sont les candidats idéaux pour deux raisons principales :

- Leur densité relativement faible permettant d'accueillir une quantité importante de fluor ;

- La grande diversité de ses variétés allotropiques permettant la versalité de la liaison C-F ayant des énergies de réduction différentes.

L'énergie utilisable dans ce cas sera la différence entre l'énergie libérée pour la formation de LiF et l'énergie de la liaison C-F. Le potentiel de décharge d'une électrode de carbone fluoré dépend donc de la nature de la liaison C-F et sera d'autant plus faible que la liaison C-F sera stable, c'est-à-dire covalente¹¹⁹. La Figure 22 montre les énergies mises en jeu lors d'une décharge électrochimique de graphites fluorés avec différentes natures de liaison.

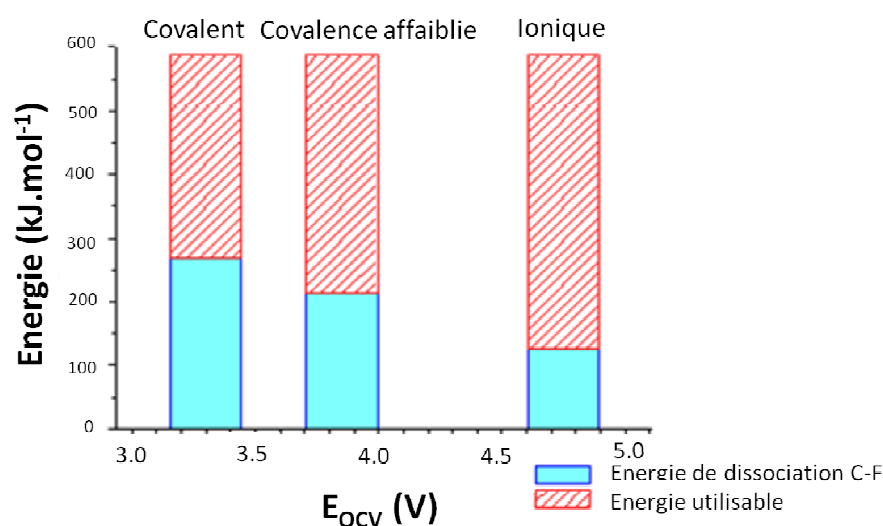


Figure 22 : Energies mises en jeu lors d'une décharge électrochimique de graphites fluorés possédant différentes liaisons. E_{ocv} correspond au potentiel en circuit ouvert¹¹⁹

L'utilisation des carbones fluorés comme électrode positive dans les piles au lithium a été pour la première fois démontrée par Watanabe et *al.*¹⁴⁸ Quelques années plus tard, les graphites fluorés, de type $(CF)_n$ et $(C_2F)_n$, préparés à haute température ont été commercialisés dans des piles au lithium¹⁴⁹ par Matsushita au Japon ou Rayovac aux Etats Unis. Les piles sont constituées du lithium métallique comme matériau d'anode et d'un solvant organique comme électrolyte. Plusieurs types de batteries $Li/(CF)_n$ ont été

développés pour diverses utilisations, les piles cylindriques puis les piles « bouton ».

Plusieurs types de graphites fluorés ont été proposés comme matériaux d'électrode, notamment les composés d'intercalation graphite-fluor préparés à température ambiante, les graphites fluorés préparés à partir de résidus carbonés obtenus par décomposition d'oxyde graphitique, les oxydes graphitiques fluorés¹⁵⁰. D'autres matériaux cathodiques comme les graphites fluorés préparés à basse température, initiés par Hamwi et *al.*¹³⁸, ont aussi prouvé leurs remarquables performances électrochimiques en milieu électrolytes liquide¹⁵⁰ et solide¹⁵¹.

Les piles commerciales peuvent délivrer typiquement une densité d'énergie de l'ordre de $700 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ à température ambiante et à faible intensité de courant appliquée ($C/100$, C étant la capacité théorique et 100 la durée théorique en heure nécessaire de décharge). Les graphites fluorés utilisés possèdent une composition comprise entre $\text{CF}_{1,05}$ et $\text{CF}_{1,1}$, délivrant une capacité d'environ $800 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ à 2,5 V dans les mêmes conditions¹⁵². En considérant, l'équation de décharge $\text{CF}_x + x\text{Li}^+ + x\text{e}^- \rightarrow \text{C} + x\text{LiF}$ et dans l'espoir d'obtenir un meilleur rendement des piles au lithium, très souvent, les cathodes ont un taux de fluoration élevé pour contenir un maximum de fluor dans la matrice hôte. Cependant, un tel taux de fluoration rend le matériau isolant alors qu'il est initialement conducteur avant fluoration. De plus, dans la composition de ces matériaux hautement fluorés, non seulement les liaisons C-F sont présentes, mais également les groupements CF_2 et CF_3 , notamment en bords de plan de graphène, alors que ces groupements sont inactifs électrochimiquement. Le processus de réduction à très haut taux de fluoration devient donc inefficace. De plus, les piles commerciales avec un tel taux de fluor ne fonctionnent qu'avec une densité de courant de décharge faible ($< C/50$)¹⁵³.

Un nouveau concept de matériau fluoré d'électrode a été proposé par Hamwi et

Yazami ¹⁵³, avec une utilisation des graphites fluorés à taux de fluoration moyens. Une partie des atomes restent non fluorés et on parle alors de sous-fluoration. Celle-ci consiste à synthétiser les matériaux fluorés avec un rapport F/C compris entre 0,3 et 0,8. Elle permet une fluoration en limitant la formation des groupements CF₂ et CF₃, et en même temps, de garder des zones graphitiques conductrices qui contribuent aux chemins de conduction dans l'électrode. Les tests électrochimiques ont montré que ces piles peuvent être déchargées à de forte densité de courant appliquée (jusqu'à 5C), et être utilisées à très basses températures. Une électrode constituée du graphite sous fluoré entre CF_{0,54} et CF_{0,65} est capable de délivrer à -40°C une capacité spécifique cinq fois supérieure par rapport à une électrode commerciale¹⁵³.

Grâce au développement des méthodes de synthèse plus performantes, notamment en utilisant des nanocarbones, le coût de fabrication devient de plus en plus abordable, ce qui laisse envisager une extension industrielle pour ces piles au lithium. Les nanofibres de carbone sont les premiers matériaux nanométriques fluorés testés dans les piles au lithium¹⁵⁴. La sous-fluoration des nanofibres de carbone à 90% (10% de carbone suffit pour assurer la conductivité) permet d'atteindre une densité de courant de 6C et une densité de puissance supérieure à 8000 W·kg⁻¹ ¹⁵⁴ (1370 W·kg⁻¹ pour les produits commerciaux).

La sous-fluoration nécessite un contrôle drastique des conditions de synthèse, difficilement obtenu sous F₂ gazeux. Avec le double objectif de parfaitement contrôler la sous-fluoration et de limiter au maximum le taux de défauts, nos travaux s'inscrivent dans cette thématique de sous-fluoration. Les matériaux préparés peuvent aussi constituer d'excellents lubrifiants solides.

4.2 Tribologie : lubrifiant solide

Les pertes d'énergie par frottement représentent entre 6 et 10% du Produit National Brut (PNB) des pays industrialisés. L'usure associée quant à elle représente 30% des causes d'avarie dans les applications mécaniques¹⁵⁵. La réduction de ces phénomènes constitue un enjeu économique important et participe aujourd'hui au programme de développement de technologies durables et d'utilisation rationnelle de l'énergie imposée par l'épuisement des réserves de combustibles fossiles.

Réduire le frottement et l'usure consiste à introduire entre les surfaces frottantes un lubrifiant (solide, liquide ou gazeux) dont le principal rôle est d'empêcher le contact direct entre les surfaces. Dans un mécanisme complexe soumis aux différents régimes de lubrification, le lubrifiant en question devra apporter une amélioration dans chacun de ces régimes rencontrés et ainsi combiner différentes propriétés.

En lubrification liquide, quatre régimes de lubrification sont identifiés (limite, mixte, élastohydrodynamique et hydrodynamique) selon les vitesses de déplacement relatif des surfaces, la viscosité du lubrifiant et la charge supportée par le contact¹⁵⁶. Un lubrifiant liquide est constitué d'huile minérale ou synthétique à laquelle est ajoutée des additifs améliorant ses propriétés physiques (améliorant l'indice de viscosité), ses propriétés chimiques (additifs détergents, dispersants, anti-oxydants, anti-corrosion) et ses propriétés réductrices de frottement et d'usure (additifs réducteurs de frottement, anti-usure).

Les additifs conventionnels sont constitués de dialkyl dithiophosphate de métaux de transition introduits depuis la fin des années 30¹⁵⁷ ou de dithiocarbamates de Molybdène (MoS_2) comme nouveaux additifs générateurs de phases réductrices de

frottement et d'usure. Lorsqu'ils sont utilisés dans un processus anti-usure pour lutter contre l'usure de pièces frottantes en alliage ferreux (acier, fonte...), les additifs permettent la création, sur les surfaces frottantes, d'un film tribologique « anti-usure » résultant de réactions entre les molécules d'additif et les surfaces dans les conditions physiques du contact en glissement¹⁵⁸⁻¹⁶⁰. Ces films possèdent des propriétés mécaniques d'écoulement conduisant ainsi à une réduction des pertes d'énergie (réduction du frottement). Malgré les performances remarquables en lubrification limite jusqu'à aujourd'hui, les additifs développés selon ces concepts présentent cependant des faiblesses non négligeables : d'une part par la mise en œuvre de réactions chimiques. En effet, la formation du film anti-usure n'est pas immédiate et durant la période de formation appelée période d'induction (quelques centaines à quelques milliers de cycles), les surfaces subissent alors une usure sévère avant d'atteindre le régime où l'usure est quasiment nulle. D'autre part, l'action de ces additifs se trouve amoindrie voire inexistante dans le cas de pièces réalisées en matériaux peu ou pas réactifs avec les additifs (céramiques...), en présence d'additifs antagonistes ou sous atmosphères agressives.

Afin de pallier les faiblesses liées aux additifs conventionnels, depuis les années 80, de nouvelles stratégies impliquant des particules colloïdales en dispersion dans les lubrifiants liquides ont été étudiées^{161,162}. La taille nanométrique des particules solides est susceptible de constituer un film tribologique dans les conditions physiques du contact en glissement (pressions élevées de l'ordre du GPa, taux de cisaillement extrêmes de l'ordre de 10^5 s^{-1}) sans réaction chimique avec les substrats et avec des cinétiques quasi instantanées^{163,164}.

La plupart des phases tribo-actives choisies sont des matériaux lamellaires constitués par l'empilement de feuillets de base. Le graphite a

longtemps été considéré comme le meilleur lubrifiant tant en air humide qu'en air sec grâce à sa structure lamellaire et aux faibles interactions de type Van der Waals entre les feuillets de graphène. Néanmoins, il devient abrasif en l'absence d'humidité rendant son utilisation limitée. L'incorporation de fluor dans le graphite peut créer une répulsion supplémentaire entre les atomes de fluor en raison de sa forte électronégativité, ce qui améliore les performances tribologiques. En outre, les graphites fluorés présentent de nombreux avantages :

- une stabilité thermique jusqu'à 400°C et un maintien de ses propriétés malgré les variations de température. Il y a décomposition à 450°C avec formation d'espèces fluorés volatiles (CF_4 , C_2F_6) et d'un résidu de carbone,
- une solubilité limitée dans les métaux,
- une forte inertie chimique,
- des qualités en tant qu'anticorrosif, hydrophobe et oléofuge,

A ces caractéristiques il faut ajouter le fait que ces particules sont exemptes de soufre et de phosphore participant ainsi, par leur utilisation, à la réduction de concentration de ces éléments dans le lubrifiant.

Le premier brevet sur la lubrification du graphite fluoré date de 1961¹⁶⁵. Cependant, les données expérimentales n'ont été reportées qu'en 1969^{166 - 168}. Les propriétés lubrifiantes de graphite fluoré ont été comparées à celles du graphite et du bisulfure de molybdène MoS_2 dans différentes atmosphères. Le graphite fluoré était préparé à haute température avec un taux de fluor élevé, à savoir $\text{CF}_{1,12}$. Ce matériau possède de bonnes propriétés lubrifiantes dans l'air sec jusqu'à 480°C alors que MoS_2 perd ces propriétés dès 400°C. Les coefficients de frottement de $\text{CF}_{1,12}$, similaires à ceux

de MoS₂, s'échelonnent de 0,03 à 0,15 pour des températures allant de 25 à 250°C. Cependant, la durée de vie de CF_{1,12} est six fois supérieure à MoS₂ : à température ambiante, la moyenne de la durée de vie du film de CF_{1,12} est de 450 minutes contre 70 minutes pour MoS₂.

Ces matériaux fluorés peuvent donc être employés dans des conditions d'utilisation sévères telles que les atmosphères chimiques réactives, sous ultra-vide (10^{-8} – 10^{-9} Torr) donnant un faible taux d'usure. Il existe également une différence entre les deux phases de graphite fluoré, à savoir (CF)_n et (C₂F)_n. Les coefficients de frottement de (C₂F)_n sont similaires dans l'air contenant 65% d'humidité relative et dans une atmosphère saturée en humidité. Quant à (CF)_n, ce coefficient est plus grand dans le cas où l'air contient 65% d'humidité relative. Les stabilités thermiques et chimiques des composés diffèrent suivant l'atmosphère lors des tests de frottement. Quand l'environnement est humide ou oxydant, la décomposition des matériaux lubrifiants se produit à 550°C et à 450°C pour (CF)_n et (C₂F)_n respectivement.

Les performances tribologiques élevées des principaux lubrifiants solides sont attribuées à leur structure bidimensionnelle. Dans l'espoir d'obtenir des nouveaux matériaux lubrifiants solides, les études ont été orientées vers les matériaux carbonés hautement fluorés présentant un caractère 1D, comme les fullerènes et des polymères. Mais la grande sensibilité des fullerènes fluorés vis-à-vis de l'atmosphère de lubrification en particulier l'humidité a abouti à l'abandon de cette voie.

La forme des lubrifiants a peu été prise en compte. Notre approche consiste à faire varier le facteur de forme en choisissant les nanofibres ou les nanodisques de carbone comme précurseur et en modulant le taux de fluoration pour mieux comprendre les phénomènes de surface et/ou de cœur.

V. Conclusion

Ce chapitre, sans chercher l'exhaustivité, montre la richesse de la combinaison entre le fluor et le carbone. Ces deux éléments sont atypiques dans la classification périodique pour des raisons différentes : la grande variété de formes allotropiques pour le carbone, l'électronégativité et la réactivité exceptionnelle pour le fluor. Il en résulte une liaison C-F hautement versatile et des propriétés électrochimiques ou tribologiques modulables à condition de savoir contrôler la réactivité du fluor. Il s'agit là de l'enjeu principal de ce travail qui consiste à valider des méthodes de fluoration originales appliquées à des matériaux très sensibles, à savoir les nanofibres, un mélange de nanocônes/disques de carbone et les nanotubes de carbone. Il est nécessaire de couvrir tout le domaine de taux de fluoration de F/C égal à 1 à une valeur proche de zéro, le processus étant alors assimilé à une fonctionnalisation.

En effet, l'application pile au lithium nécessite des taux de fluoration intermédiaires (sous-fluoruration) ou forts alors qu'une couche fluorée superficielle peut suffire pour l'obtention d'un lubrifiant solide efficace.

Références :

1 P. Marcoux, Thèse « Réactivité et manipulation de nanotubes de carbone monocouche : fonctionnalisation de surface par greffage covalent et mise en œuvre comme agent structurant » Université d'Angers, **2002**

2 J.B. Hannay, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **1880**, A30, 188

3 F.D. Rossini, R.S. Jessup, *J. Res. Nat. Bur. Standards*, **1938**, 21, 457

4 F.P. Bundy, J.P. Kasper, "Hexagonal diamond – a new form of carbon" *J. Chem. Phys.*, **1967**, 46, 3437

5 P. Bernier, S. Lefrant, "Le carbone dans tous ses états", Gordon and Breach Science Publishers,

6 J.D. Bernal, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **1924**, A106, 749

7 B. Huard, J.A. Sulpizio, N. Stander, K. Todd, B. Yang, and D. Goldhaber-Gordon, "Transport measurements across a tunable potential barrier in graphene" *Phys. Rev. Lett.* 2007, 98, 236803-7

8 La Recherche, décembre **2008**

9 C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A.Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A.N. Marchenkov, E.H. Conrad, P.N. First, W.A. de Heer, "Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics" *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 19912-6

10 H. Hu, B. Zhao, M.A. Hamon, K. Kamaras, M.F. Itkis, R.C. Haddon, "Sidewall Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes by Addition of Dichlorocarbene" *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 14893–900

11 K. Kamaras, M.E. Itkis, H. Hu, B. Zhao, R.C. Haddon, "Covalent bond formation to a carbon nanotube metal" *Science*, **2003**, 301, 1501-2.

12 E. Bekyarova M.E. Itkis, P. Ramesh, C. Berger, M. Sprinkle, W. A. de Heer, and R. C. Haddon "Chemical Modification of Epitaxial Graphene: Spontaneous Grafting of Aryl Groups" *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131 (4), 1336-7

13 R.B. Heimann, S.E. Evsyukov and L. Kavan, "Carbyne and carbynoid structures", Kluwer Academic, Dordrecht, Boston (**1999**).

14 J.R. Heath, Q. Zhang, S.C. O'Brien, R.F. Curl, H.W. Kroto and R.E. Smalley "The formation of long carbon chain molecules during laser vaporization of graphite", *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109 (2), 359-63

15 R.J. Lagow, J.J. Kampa, H.C. Wei, S.L. Battle, J.W. Genge and D.A. Laude *et al.*, "Synthesis of linear acetylenic carbon – the "sp" carbon allotrope" *Science*, **1995**, 267 (5196), 362-7

16 A. El Goresy and G. Donnay, "A new allotropic form of carbon from the Ries crater" *Science* **1968**, 161 (3839), 363-4

17 A.G. Whittaker, "Carbon – new view of its high-temperature behavior" *Science*, **1978**, 200 (4343), 763-4

18 R.B. Heimann, J. Kleiman and N.M. Salansky, "A unified structural approach to linear carbon polytypes", *Nature*, **1983**, 306 (5939), 164-7

19 W.Q. Lou, W. Windl, "First principles study of the structure and stability of carbynes" *Carbon*, **2009**, 47, 367-83

20 H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, "C-60 – BUCKMINSTERFULLERENE" *Nature*, **1985**, 318; 162-3

21 L. Tizza, *Z. Phys.*, **1933**, 82, 48

22 J. Giraudet, Thèse « Dérivés fluorés des différentes variétés allotropiques du carbone – Synthèse, caractérisation et application aux matériaux d'électrode » Université Blaise Pascal, **2002**

23 E. Sackers, T. Oßwald, K. Weber, M. Keller, D. Hunkler, J. Wörth, L. Knothe, H. Prinzbach, "Bromination of unsaturated dodecahedranes - En route to C-20 fullerene" *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12, 6242-54

24 S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon" *Nature*, **1991**, 354, 56-8

25 S. Iijima, T. Ichihashi, "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter" *Nature*, **1993**, 363, 603-5

26 D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S. de Vries, G. Gorman, R. Sovay, J. Vazquez, R. Beyers, "Cobalt-catalyzed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layerwalls" *Nature*, **1993**, 363, 605-7

27 T. W. Ebbsen, P. M. Ajayan, "Arge-scale synthesis of carbon nanotubes" *Nature*, **1992**, 358(6383), 220-2

28 T.V. Hughes, C.R. Chambers, US Patent, **1889**, 405480

29 L.V. Radushkevich and V.M. Lukyanovich, "O strukture ugleroda, obrazujucegosja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte", *Zurn Fisic Chim*, **1952**, 26, 88-95

30 M. Monthieux and V. L. Kuznetsov, "Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?" *Carbon*, **2006**, 44(9), 1621-3

31 N.M. Rodriguez, A. Chambers, R.T.K. Baker, "Catalytic engineering of carbon nanostructures" *Langmuir*, **1995**, 11(10) ; 3862-6

32 R. Iley, H.L. Riley, "The deposition of carbon on vitreous silica" *J. Chem. Soc.*, **1948**, 9, 1362-6

33 C.W. Huang, H.C. Wu, W.H. Lin, Y.Y. Li, "Temperature effect on the formation of catalysts for growth of carbon nanofibers" *Carbon*, **2009**, 47, 795-803

34 R.T.K. Baker, M.A. Barber, R.J. Waite, P.S. Harris, F.S. Feates, "Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene" *J. Catal.*, **1972**, 26(1), 51-62

35 M. Endo, *Chem.Tech.*, **1988**, 18(9), 568-76

36 S. Iijima, "Direct observation of the tetrahedral bonding in graohitized carbon-black by high-resolution electron-microscopy" *J. Cryst. Growth*, **1980**, 5, 675-83

37 D. Ugarte, "Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation" *Nature*, **1992**, 359, 707-9

38 L. Joly-Pottuz, B. Vacher, J.M. Martin, T. Epicier, « Caractérisation de nano-oignons de carbone: corrélation entre leurs propriétés physiques et leurs propriétés tribologiques », http://sfmu2007.free.fr/files/resumespdf/Vacher_sfmu2007.pdf

- 39 R. Bacon, "Growth, structure, and properties of graphite whiskers" *J. Appl. Phys.*, **1960**, 31, 283-90
- 40 A.T. Balaban, D.J. Klein, X. Liu, "Graphitic cones" *Carbon*, **1994**, 32, 357-9
- 41 H. Terrones, "Curved graphite and its mathematical transformations" *J. Math. Chem.*, **1994**, 15, 143-56
- 42 H.H. Andersen, Handbook of theoretical and computational nanotechnology, **2006**, 8, 507-36
- 43 J. Han, R. Jaffe, "Energetics and geometries of carbon nanoconic tips" *J. Chem. Phys.*, **1998**, 108, 2817-23
- 44 J.C. Charlier, G.M. Rignanese, "Electronic Structure of Carbon Nanocones" *Phys. Rev. Lett.*, **2001**, 86, 5970-3
- 45 S. Azevodo, "Effect of substitutional atoms in carbon nanocones" *Phys. Lett. A.*, **2004**, 325, 283-6
- 46 S.P. Jordan, V.H. Crespi, "Theory of carbon nanocones: Mechanical chiral inversion of a micron-scale three-dimensional object" *Phys. Rev. Lett.*, 2004, 93 (25), N°: 255504
- 47 C.M. Yeh, M.Y. Chen, J.H. Wang, J.Y. Gan, C.S. Kou, "Field emission from a composite structure consisting of vertically aligned single-walled carbon nanotubes and carbon nanocones" *Nanotechnology*, **2006**, 17, 5930-4
- 48 G. Timp, "Nanotechnology", *Springer*, New York, **1999**
- 49 S.J.V. Frankland, D.W. Brenner, "Hydrogen Raman shifts in carbon nanotubes from molecular dynamics simulation" *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, 334, 18-23
- 50 B. Trzaskowski, A.F. Jalbout, L. Adamowicz, "Functionalization of carbon nanocones by free radicals: A theoretical study" *Chem. Phys. Lett.*, **2007**, 4-6, 314-8
- 51 A. Bianco, K. Kostarelos, M. Prato, "Applications of carbon nanotubes in drug delivery" *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **2005**, 9, 674-9
- 52 Kœvrner's patent no PTC/NO98/00093 for production of micro domain particles by use of a plasma process

53 A. Krishnan, E. Dujardin, M.M.J. Treacy, J. Hugdahl, S. Lynum and T.W. Ebbesen, "Graphitic cones and the nucleation of curved carbon surfaces" *Nature*, **1997**, 388, 451-4

54 H. Terrones, T. Hayashi, M. Muñoz-Navia, M. Terrones, Y.A. Kim, N. Grobert, R. Kamalakaran, J. Dorantes-Dávila, R. Escudero, M.S. Dresselhaus M. Endo, "Graphitic cones in palladium catalysed carbon nanofibres" *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, 343, 241-50

55 S. Azevedo, "Effect of substitutional atoms in carbon nanocones" *Phys. Lett. A*, **2004**, 325(3-4), 283-6

56 H.H. Andersen, A.T. Skjeltorp, "Stability of Conjugated Carbon Nanocones" *J. Math. Chem.*, **2005**, 38(4), 589-604

57 P.C. Tsai, T.H. Fang, "A molecular dynamics study of the nucleation, thermal stability and nanomechanics of carbon nanocones" *Nanotech.*, **2007**, 18(10), 105702/1-105702/7

58 B. Trzaskowski, A.F. Jalbout, L. Adamowicz, "Functionalization of carbon nanocones by free radicals: A theoretical study" *Chem. Phys. Let.*, **2007**, 444(4-6), 314-8

59 C.K. Tan, K.P. Loh, J.T.L. Thong, C.H. Sow, H. Zhang, "Plasma synthesis of well-aligned carbon nanocones" *Diamond related Mat.*, **2005**, 14(3-7), 902-6

60 Z.L. Tsakadze, I. Levchenko, K. Ostrikov, S. Xu, "Plasma-assisted self-organized growth of uniform carbon nanocone arrays" *Carbon*, **2007**, 45(10), 2022-30

61 S. Iijima, M. Yudasaka, R. Yamada, S. Bandow, K. Suenaga, F. Kokai, K. Takahashi, "Nano-aggregates of single-walled graphitic carbon nano-horns" *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, 309, 165-70

62 Images MET de Prof. Aldo D. Migone, Department of Physics, Southern Illinois University Carbondale

63 K. Murata, K. Kaneko, W.A. Steel, F. Kokai, K. Takahashi, D. Kasuya, M. Yudasaka, S. Iijima, "Porosity Evaluation of Intrinsic Intraparticle Nanopores of Single Wall Carbon Nanohorn" *Nano Lett.*, **2001**, 1, 197-9

64 H. Tanaka, H. Kanoh, M. Yudasaka, S. Iijima, K. Kaneko, "Quantum Effects on Hydrogen Isotope Adsorption on Single-Wall Carbon Nanohorns" *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 7511-6

65 E. Bejyarova, K. Murata, M. Yudasaka, D. Kasuya, S. Iijima, H. Tanaka, H. Kahoh, K. Kaneko, "Single-Wall Nanostructured Carbon for Methane Storage" *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 4681-4

66 K. Murata, A. Hashimoto, "The Use of Charge Transfer to Enhance the Methane-Storage Capacity of Single-Walled, Nanostructured Carbon" *Adv. Mater.*, **2004**, 16, 1520-2

67 A. Hirsch, O. Vostrowsky, "Functional Organic Materials: syntheses, strategies and applications" **2007** Weinheim Wiley-VCH, 3

68 S. C. Tsang, Y. K. Chen, M. Green, "A simple chemical method of opening and filling carbon nanotubes" *Nature*, **1994**, 372(10), 159-62

69 Z. Jia, Z. Wang, J. Liang, B. Wei, D. Wu, "Production of short multi-walled carbon nanotubes" *Carbon*, **1999**, 37(6), 903

70 J. Liu, A. G. Rinzler, H. Dai, J. H. Hafner, R. Kelley Bradley, P. J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C. B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y.-S. Shon, T. Randall Lee, D. T. Colbert, R. E. Smalley, "Fullerene Pipes" *Science*, **1998**, 280, 1253-6

71 J. Chen, M. A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. C. Haddon, "Solution Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes" *Science*, **1998**, 282, 95-8

72 M.H. Hamon, J. Chen, H. Hu, Y. Chen, M. E. Itkis, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. C. Haddon, "Dissolution of single-walled carbon nanotubes" *Adv. Mater.*, **1999**, 11, 834-40

73 Y. Lin, M. J. Meziani, Y.P. Sun, "Functionalized carbon nanotubes for polymeric nanocomposites" *J. Mater. Chem.*, **2007**, 17(12), 1143-8

74 Y.P. Sun, W. Huang, Y. Lin, K. Fu, A. Kitaygorodskiy, L. A. Riddle, Y. J. Yu, D. L. Carroll, "Soluble Dendron-Functionalized Carbon Nanotubes: Preparation, Characterization, and Properties" *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 2864-9

75 C. Gao, H. Kong, D. Yan, "Controlled functionalization of carbon nanotubes by in situ polymerization strategy" *Electronic Properties of Synth. Nanostructure*, **2004**, 723, 193-6

76 K. Hao, C. Chao, Y. Deyue, "Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotubes by Atom Transfer Radical Polymerization and Defunctionalization of the Products" *Macromolecules*, **2004**, 37, 4022-30

77 A. Hashimoto, H. Yorimitsu, K. Ajima, K. Suenaga, H. Isobe, J. Miyawaki, M. Yudasaka, S. Iijima, E. Nakamura, "Selective deposition of a gadolinium(III) cluster in a hole opening of single-wall carbon nanohorn" *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **2004**, 191, 8527-30

78 S.R. Stoyanov, P. Kral, "Metallopyrrole-Capped Carbon Nanocones" *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 110, 21480-6

79 I.D. Petsalakis, G. Pagona, G. Theodoropoulos, N. Tagmatarchis, M. Yudasaka, S. Iijima, "Unbalanced strain-directed functionalization of carbon nanohorns: A theoretical investigation based on complementary methods" *Chem. Phys. Lett.*, **2006**, 429, 194-8

80 N. Tagmatarchis, A. Maigné, M. Yudasaka, S. Iijima, "Functionalization of Carbon Nanohorns with Azomethine Ylides: Towards Solubility Enhancement and Electron-Transfer Processes" *Small*, **2006**, 2, 490-4

81 G. Pagona, N. Tagmatarchis, J. Fan, M. Yudasaka, S. Iijima, "Cone-End Functionalization of Carbon Nanohorns" *Chem. Mater.*, **2006**, 18, 3918-20

82 G. Pagona, ASD. Sandanayaka, A. maigné, J. Fan, G.C. Papavassiliou, I.D. Petsalakis, "Photoinduced Electron Transfer on Aqueous Carbon Nanohorn-Pyrene-Tetrathiafulvalene Architectures" *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 7600-7

83 G. Mountrichas, S. Pispas, N. Tagmatarchis, "Grafting Living Polymers onto Carbon Nanohorns" *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 7595-9

84 B.Z. Tang, H. Xu, "Preparation, Alignment, and Optical Properties of Soluble Poly(phenylacetylene)-Wrapped Carbon Nanotubes" *Macromolecules*, **1999**, 32, 2569-76

85 M.J. O'Connell, P.J. Boul, L. M. Ericson, C. Huffman, Y. Wang, E. Haroz, C. Kuper, J. Tour, K. D. Ausman, R. E. Smalley, "Reversible water-solubilization of

single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping” *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, 342, 265-71

86 K.D. Ausman, M. J. O’Connell, P. J. Boul, L. M. Ericson, M. J. Casavant, D. A. Walters, C. Huffman, R. Saini, Y. Wang, E. Haroz, E. W. Billups, R. E. Smalley, *Proceedings of XVth international winterschool on electronic properties of novel materials euroconference Kirchberg, Tirol, Austria* **2000**

87 M.F. Islam, E. Rojas, D. M. Bergey, A. T. Johnson, A. G. odh, “High weight fraction surfactant solubilization of single-wall carbon nanotubes in water” *Nano. Lett.*, **2003**, 3, 269-73

88 R.J. Chen, Y. Zhang, D. Wang, H. Dai, “Noncovalent Sidewall Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes for Protein Immobilization” *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 3838-9

89 J. Chen, H. Liu, W.A. Weimer, M.D. Halls, D.H. Waldeck, G.C. Walker “Noncovalent Engineering of Carbon Nanotube Surfaces by Rigid, Functional Conjugated Polymers” *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 9034-5

90 M. Zheng, A. Jagota, E. D. Semke, B. A. Diner, R. S. McLean, S. R. Lustig, R. E. Richardson, N. G. Tassi, “DNA-assisted dispersion and separation of carbon nanotubes” *Nat. Mater.*, **2003**, 2, 338-42

91 O. Ruff, O. Bretschneider, “Die Reaktionsprodukte der verschiedenen Kohlenstoffformen mit Fluor II (Kohlenstoff-monofluorid)” *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1934**, 217, 1-18

92 W. Rüdorff, G. Rüdorff, “Zur Konstitution des Kohlenstoff-Monofluorids” *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1947**, 253, 281-96

93 A.K. Kuriakose, J. L. Margrave, “Kinetics of the Reactions of Elemental Fluorine. IV. Fluorination of Graphite” *J. Phys. Chem.*, **1965**, 69, 2772-5

94 D. Claves, HDR « Dérivés fluorés d’addition et d’intercalation des variétés allotropiques fulleréniques du carbone », Université Blaise Pascal, **2006**

95 A.A. Tuinman, A.A. Gakh, J.L. Adcock, “Hyperfluorination of buckminsterfullerene – cracking the sphere” *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115(13), 5885-6

96 A.A. Tuinman, P. Mukherjee, J.L. Adcock, R.L. Hettich, R.N. Compton, "Characterization and stability of highly fluorinated fullerenes" *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 7584-9

97 A.A. Gakh, A.A. Tuinman, J.L. Adcock, R.A. Sachleben, R.N. Compton, "Selective synthesis and structure determination of C₆₀F₄₈" *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 819-20

98 O.V. Boltalina, V.U. Markov, R. Taylor, M.P. "Waugh, Preparation and characterisation of C₆₀F₁₈" *Chem. Commun.*, **1996**, 22, 2549-50

99 O.V. Boltalina, A.Y. Borschevskii, L.N. Sidorov, J.M. Street, R. Taylor, "Preparation of C₆₀F₃₆ and C₇₀F_{36/38/40}" *Chem. Commun.*, **1996**, 4, 529-30

100 A.A. Goryunkov, V.Y. Markov, O.V. Boltalina, B. Zemva, A.K. Abdul-Sada, R. Taylor, "Reaction of silver(I) and (II) fluorides with C-60: thermodynamic control over fluorination level" *J. Fluor. Chem.*, **2001**, 112, 191-6

101 I.S. Neretin, K.A. Lyssenko, M.Y. Antipin, Y.L. Slovokhotov, O.V. Boltalina, P.A. Troshin, A.Y. Lukonin, L.N. Sidorov, R. Taylor, "C₆₀F₁₈, a flattened fullerene: Alias a hexa-substituted benzene" *Angew. Chem. Int. Ed. Communications*, **2000**, 39(18), 3273-3

102 A.A. Gakh, A.A. Tuinman, "The structure of C₆₀F₃₆" *Tetrahedron Lett.*, **2001**, 42, 7133-5

103 A. Hamwi, H. Alvergnat, S. Bonnamy, F. Béguin, "Fluorination of carbon nanotubes" *Carbon*, **1997**, 35, 723-8

104 T. Nakajima, S. Kasamatsu, Y. Matsuo, "Synthesis and characterization of fluorinated carbon nanotube" *J. Solid State Inorg. Chem.*, **1996**, 33(9), 831-40

105 E.T. Mickelson, thèse de doctorat, Rice University, Huston TX, **1999**

106 L. Valentini, D. Puglia, I. Armentano, J.M. Kenny, "Sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes through CF₄ plasma treatment and subsequent reaction with aliphatic amines" *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, 403, 385-9

- 107 J.L. Stevens, A.Y. Huang, H. Peng, I.W. Chiang, V.N. Khabashesku, J.L. Margrave, "Sidewall amino-functionalization of single-walled carbon nanotubes through fluorination and subsequent reactions with terminal diamines" *Nano Lett.*, **2003**, 3, 331-6
- 108 J. Zhu, J.D. Kim, H. Peng, J.L. Margrave, V.N. Khabashesku, E.V. Barrera, "Improving the dispersion and integration of single-walled carbon nanotubes in epoxy composites through functionalization" *Nano Lett.*, **2003**, 3, 1107-13
- 109 L. Zhang, V.U. Kiny, H. Peng, J. Zhu, R.F.M. Lobo, J.L. Margrave, V.N. Khabashesku, "Sidewall Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes with Hydroxyl Group-Terminated Moieties" *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 2055-61
- 110 Z. Gu, H. Peng, R.H. Hauge, R.E. Smalley, J.L. Margrave, "Cutting single-wall carbon nanotubes through fluorination" *Nano Lett.*, **2002**, 2, 1009-13
- 111 P.E. Pehrsson, W. Zhao, J.W. Baldwin, C. Song, J. Liu, S. Kooi, B. Zheng, "Thermal Fluorination and Annealing of Single-Wall Carbon Nanotubes" *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 5690-5
- 112 A.V. Okotrub, N. F. Yudanov, A. L. Chuvilin, I. P. Asanov, Yu. V. Shubin, L. G. Bulusheva, A. V. Gusel'nikov, I. S. Fyodorov, "Fluorinated cage multiwall carbon nanoparticles" *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, 322, 231-6
- 113 E. Unger, M. Liebau, G. S. Duesberg, A. P. Graham, F. Kreupl, R. Seidel, W. Hoenlein, "Fluorination of carbon nanotubes with xenon difluoride" *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, 399, 280-3
- 114 Y. Hattori, H. Kanoh, F. Okino, H. Touhara, D. Kasuya, M. Yudasaka, S. Iijima, K. Kaneko, "Direct Thermal Fluorination of Single Wall Carbon Nanohorns" *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 9614-8
- 115 H.Q. Lou, T.P. Loh, "Synthesis of aryl allylic fluorides by direct electrophilic fluorination of alkenes" *Tetrahedron Lett.*, **2009**, 50(14), 1554-6
- 116 J.P. Kharitonov, Direct fluorination of polymers- From fundamental research to industrial applications, *Progress in Organic Coatings*, **2008**, 61(2-4), 192-204
- 117 R.F. Merritt, "Polar addition of molecular fluorine to acetylenes" *J. Org. Chem.*, **1967**, 32, 4124-6

118 S. Flandrois, J. Grannec, C. Hauw, B. Hun, L. Lozano, A. Tressaud, « Crystal chemistry and magnetic behavior of graphite intercalation compounds with transition metal fluorides », *J. Solid Stat. Chem.*, **1988**, 77(2), 264-74

119 F. Chamssedine, Thèse « Contribution à l'étude de la fonctionnalisation et de l'intercalation des nanotubes de carbone – Application à l'élaboration de structures nano filamentaires », Université Blaise Pascal, **2005**

120 M. Dubois, HDR « Relation structure – propriétés électroniques de solide : fluorures inorganiques à valence mixe, graphite fluorés, polymères conducteurs et hybride organique-inorganique », Université Blaise Pascal, **2005**

121 D.A. Rausch, R.A. David, D.W. Osborne, "The Addition of Fluorine to Halogenated Olefins by Means of Metal Fluorides" *J. Org. Chem.*, **1963**, 28, 494-7

122 G. Sandford, "Elemental fluorine in organic chemistry (1997-2006)" *J. Fluor. Chem.*, **2007**, 128, 90-104

123 K. Guérin Araujo da Silva, HDR "La fluoration du carbone au service du stockage électrochimique de l'énergie", Université Blaise Pascal, **2008**

124 G. Fuller, M. Stacey, J.C. Tatlow, C.R. Thomas, "Vapour phase fluorination of trichloroethylene with cobalt trifluoride and with manganese trifluoride" *Tetrahedron*, **1962**, 18, 123–33.

125 N.S. Chilingarov, J.V. Raua, L.N. Sidorova, L. Benczeb, A. Popovicc, V.F. Sukhoverkhovd, « Atomic fluorine in thermal reactions involving solid TbF₄ » *J. Fluor. Chem.*, **2000**, 104, 291-5

126 J. Mizukado, Y. Matsukawa, H. Quan, M. Tamura, A. Sekiya, "Fluorination of fluoro-cyclobutene with high-valency metal fluoride" *J. Fluor. Chem.*, **2006**, 127, 79-84

127 A. Tressaud, T. Shirasaki, G. Nansé, E. Papirer, "Fluorinated carbon black: influence of the morphology of the starting material on the fluorination mechanism", *Carbon*, **2002**, 40(2), 217-20

- 128 A. Tressaud, F. Moguet, S. Flandrois, M. Chambon, C. Guimon, G. Nansé, E. Papirer, V. Gupta, O.P. Bahi, "On the nature of C--F bonds in various fluorinated carbon materials : XPS and TEM investigation", *J. Phy. Chem. Solid*, **1996**, 57(6-8), 745-51

- 129 Y. Kita, N. Watanabe, Y. Fujii, "Chemical composition and crystal structure of graphite fluoride" *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101(14), 3832-41

- 130 J.C. Charlier, X. Gonze, J.P. Michenaud, "1st-principles study of graohite monofluoride (CF) n " *Phys. Rev. B*, **1993**, 47(24), 16162-8

- 131 L.B. Ebet, J.I. Brauman, R.A. Huggins, "Carbon monofluoride. Evidence for a structure containing an infinite array of cyclohexane boats" *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 7841-2

- 132 H. Touhara, K. Kadono, Y. Fujii, N. Watanabe, "On the Structure of Graphite Fluoride" *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **1987**, 544, 7-20

- 133 N. Watanabe, "Characteristics and applications of graphite fluoride" *Physica B*, **1981**, 105, 17-21

- 134 Y. Sato, K. Itoh, R. Hagiwara, T. Fukunaga, Y. Ito, "Short-range structures of poly(dicarbon monofluoride) (C₂F) n and poly(carbon monofluoride) (CF) n " *Carbon*, **2004**, 42, 2897-2903

- 135 Y. Sato, K. Itoh, R. Hagiwara, T. Fukunaga, Y. Ito, "On the so-called "semi-ionic" C-F bond character in fluorine-GIC" *Carbon*, **2004**, 42, 3243-9

- 136 J. Giraudet, M. Dubois, K. Guérin, C. Delabarre, A. Hamwi, F. Masin, "Solid-State NMR Study of the Post-Fluorination of (C₂.5F) n Fluorine-GIC" *J. Phys. Chem. B*, **2007**, 111(51), 14143-51

- 137 A.M. Panich, "Nuclear magnetic resonance study of fluorine-graphite intercalation compounds and graphite fluorides" *Synth. Met.*, **1999**, 100, 169-185

- 138 A. Hamwi, M. Daoud, J.C. Cousseins, "Graphite fluorides prepared at romm-temperature: a very good electrochemical-behavior as cathode material in lithium non-aqueous electrolyte cell" *Synth. Met.*, **1989**, 30, 23-31

- 139 A. Tressaud, E. Durand, C. Labrugère, « Surface modification of several carbon-based materials : comparison between CF₄ rf plasma and direct F₂ gas fluorination routes », *J. Fluor. Chem.*, **2004**, 125, 1639-48

- 140 H.A. Resing, J. Milliken, D.D. Dominguez, L.E. Iton, 17th Biennial Conference on Carbon, Lexington Kentucky University, 1985, 84-5

- 141 J. Giraudet, M. Dubois, K. Guérin, C. Delabarre, P. Pirotte, A. Hamwi and F. Masin. "Heteronuclear dipolar recoupling using Hartmann-Hahn cross polarization: A probe for ¹⁹F--¹³C distance determination of fluorinated carbon materials" *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, **2007**, 31(3), 131-140

- 142 H. Touhara, F. Okino, "Property control of carbon materials by fluorination" *Carbon*, **2000**, 38, 241-267

- 143 E.W. Hagaman, D.K. Murray, G.D. Del Cul, "Solid state C-13 and F-19 NMR characterization of fluorinated charcoal" *Energy Fuels*, **1998**, 12(2), 399–408

- 144 R.K. Harris, G.A. Monti, P. Holstein, In: Ando I, Asakura T, editors. "19F NMR Solid state NMR of polymers, Studies in Physical and Theoretical Chemistry" vol. 84. Elsevier, **1998** (chapter 18)

- 145 M. Dubois, K. Guérin, J. Giraudet, J.F. Pilichowski, P. Thomas, K. Delbé, J.L. Mansot, A. Hamwi, "Direct fluorination of poly(p-phenylene)" *Polymer*, **2005**, 46(18), 6736-45

- 146 W. Zhang, M. Dubois, K. Guérin, A. Hamwi, "Direct fluorination of various poly(p-phenylene): Effects of the polymer synthesis and thermal post-treatment" *Polymer*, **2007**, 48(14), 3961-73

- 147 A. Hamwi, K. Guérin, M. Dubois, « Fluorinated Materials for Energy Conversion », Chapter 17, *Elsevier*, **2005**

- 148 N. Watanabe, M. Fukuda, US Patent, 1972, 3 532, 1970 and 3 700 502

- 149 M. Fukuda, T. Iijima, Prog. Batteries Solar Cells, 1978, 1, 26

150 A. Hamwi, "Fluorine reactivity with graphite and fullerenes. fluoride derivatives and some practical electrochemical applications" *J. Phys. Chem. Solids.*, **1996**, 57, 677-88

151 R. Yazami, A. Hamwi, "A reversible electrode based on graphite fluoride prepared at room temperature for lithium intercalation" *Solid State Ionics*, **1990**, 40-41, 982-4

152 D. Linden, T.B. Reddy, Handbook of Batteries, 333rd ed. McGraw Hill, New York, **2001**

153 J. Whitacre, R. Yazami, A. Hamwi, M.C. Smart, W; Bennett, G.K.S. Prakash, T. Miller, R. Bugga, "Low operational temperature Li-CFx batteries using cathodes containing sub-fluorinated graphitic materials" *J. Power Sources*, **2006**, 160, 577-84

154 R. Yazami, A. Hamwi, K. Guérin, Y. Ozawa, M. Dubois, J. Giraudet, F. Masin, "Fluorinated carbon nanofibres for high energy and high power densities primary lithium batteries" *Electrochem. Comm.*, **2007**, 9, 1850-5

155 D. Dowson, "History of Tribology", Longmans, London, **1979**

156 R. Stribeck, "Die Wesentlichen Eigenschaften der Gleit-und Rollenlager" *Z. Verein. Deut. Ing.*, **1902**, 46(38), 1341-8

157 Salzberg and Wernst, US Patent 2063629, **1936**

158 J.M. Martin, « Contribution à la tribologie: Etude du mécanisme d'action d'un additif anti-usure en régime de lubrification limite. Aspects chimiques dans le cas des organodithiophosphates métalliques », Thèse d'état n° 7827, Université Claude Bernard, Lyon, **1978**

159 J.M. Martin, J.L. Mansot, I. Berbezier, M. Belin, "Microstructural aspects of lubricated mild wear with zinc dithiophosphate", *Wear*, **1986**, 107, 355-66

160 H. Spikes, "The history and mechanisms of ZDDP". *Tribol. Lett.*, **2004**, 17(3), 469-89

161 J.L. Mansot, M. Hallouis and J.M. Martin, "Colloidal antiwear additives Part One : Structural study of overbased calcium alkylbenzene sulfonate micelles", *Colloids Surfaces A*, **1993**, 71, 123-34

162 J.L. Mansot, M. Hallouis and J.M. Martin, "Colloidal antiwear additives Part two : Tribological behaviour of colloidal additives in mild wear regime", *Colloids Surfaces A*, **1993**, 75, 25-31

163 J.L. Mansot, V. Golabkan, L. Romana, Th. Cesaire, "Chemical and physical characterization by EELS of strontium hexanoate reverse micelles and strontium carbonate nanophase produced during tribological experiments", *J. of Micros.*, **2003**, 210, 110-8

164 J.L. Mansot, V. Golabkan, L. Romana, Ph. Bilas, E. Alleman, Y. Bercion, "Tribological and physicochemical characterization of strontium colloidal additives in mild wear regime", *Colloids Surfaces A*, vol. **2004**, 243, 67-77

165 R.L. Fusaro, H.E. Sliney, NASA Tech. Note D-5097 "Preliminary investigation of graphite fluoride (CF_x)_n as a solid lubricant", **1969**

166 T. Ishikawa, T. Shimada, "Application of polycarbonmonofluoride" 5th Int. Symp. Fluorine Chem., Moscow, **1969**

167 R.L. Fusaro, H.E. Sliney, "Graphite fluoride (CF_x)_n new solid lubricant" *Asle trans.*, **1970**, 13(1), 56-65

168 T. Nakajima, N. Watanabe, "Graphite fluorides and carbon-fluorine compounds", Boca Raton Ann Arbor Boston: CRC Press, **1991**

Chapitre 2 : Méthodologie

Sommaire : Chapitre 2

I. Fluoration directe	- 58 -
II. Fluoration contrôlée par agent fluorant solide	- 61 -
2.1 Le tétrafluorure de terbium TbF_4	- 62 -
2.1.1 Pourquoi cet agent fluorant ?	- 62 -
2.1.2 Conditions de fluoration	- 64 -
2.2 Le difluorure de Xénon XeF_2	- 65 -
2.2.1 Avantages de XeF_2	- 65 -
2.2.2 Procédure de fluoration par XeF_2	- 67 -
III. Fluoration assistée	- 68 -
3.1 Fluoration assistée par irradiation	- 68 -
3.2 Fluoration assistée par pression	- 69 -
3.3 Fluoration assistée par énergie mécanique	- 69 -
IV. Détermination du taux de fluoration (F/C)	- 74 -
5.1 Prise de masse	- 74 -
5.2 RMN du ^{13}C	- 75 -
VI. Mesures en RMN du solide et RPE	- 77 -
6.1 Mesures par RMN du solide	- 77 -
6.1.1 Détermination de la longueur de liaison C-F	- 78 -
6.1.2 Temps de relaxation spin-réseau T_1	- 82 -
6.2 Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)	- 83 -
VII. Tests électrochimiques	- 86 -
7.1 Réalisation des cellules électrochimiques	- 86 -
7.2 Méthodes des études électrochimiques	- 87 -
7.2.1 Décharge galvanostatique	- 87 -
7.2.2 Etudes en puissance	- 88 -
VIII. Tests tribologiques	- 88 -

Ce chapitre est consacré à la méthodologie utilisée lors de la fluoration des matériaux carbonés. Les nouvelles stratégies de synthèses utilisées tout au long de la thèse seront développées en complément de la fluoration directe traditionnellement utilisée. Pour valider l'effet de la fluoration, les deux principales méthodes pour la détermination du taux de fluoration seront également discutées. Même si l'ensemble des méthodes ne sera pas systématiquement appliqué à tous les matériaux, les schémas expérimentaux et les spécificités de chaque méthode seront présentés pour faciliter la comparaison.

I. Fluoration directe

La technique de fluoration directe utilisée est représentée en Figure 1. Le dispositif comprend un four piloté par un régulateur numérique de température, permettant de chauffer jusqu'à 700°C, dans lequel est placé un réacteur tubulaire horizontal en alliage de type Monel (Nickel/Cuivre). Un système de refroidissement du réacteur par une circulation d'eau est placé aux deux extrémités. L'arrivée du gaz (N_2 ou F_2) peut être contrôlée par le biais des différentes vannes situées en amont du dispositif. L'azote desséché sert à purger l'atmosphère du réacteur, que ce soit avant la synthèse pour éliminer l'humidité et l'oxygène résiduel, ou après afin d'éliminer les molécules de F_2 n'ayant pas réagi. En sortie, un piège contenant de la chaux sodée ($Ca(OH)_2$) permet une neutralisation du F_2 excédentaire.

L'étape de purge à l'azote avant chaque expérience est importante pour éliminer les traces d'humidité, car le fluor moléculaire F_2 se combine facilement avec l'humidité résiduelle de l'air pour former de l'acide fluorhydrique (HF) qui jouera un rôle de catalyseur dans un processus de fluoration dès la température ambiante, augmentant ainsi de façon aléatoire le taux de fluoration selon le taux d'humidité et la cinétique de réaction.

La première synthèse effectuée à température ambiante sur le graphite, en présence d'un mélange gazeux constitué de fluor et de HF, a été réalisée en 1947 par Rüdorff et *al.*¹, puis par Lagow et *al.*² en 1972 selon la même méthode. La réaction suivante a eu lieu :

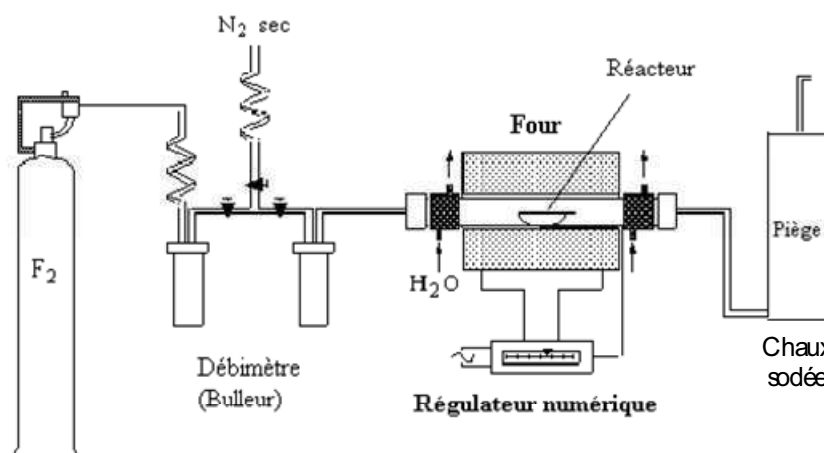
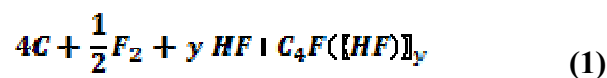


Figure 1 : Schéma du banc de fluoration.

Le dispositif présenté ci-dessus se situe à l'échelle du laboratoire, permettant de synthétiser jusqu'à quelques centaines de milligrammes de carbone fluoré. L'étude à cette échelle permet une optimisation des conditions de synthèse et une meilleure compréhension de la réactivité du matériau vis-à-vis du fluor. En complément de ce dispositif, le Laboratoire des Matériaux Inorganiques est équipé actuellement d'un micropilote et d'un four de très grande capacité à des fins de pré-industrialisation. Le micropilote comprend un réacteur de grande capacité jusqu'à une centaine de grammes de matériaux carbonés alimenté par un réseau gazeux (Figure 2).



Figure 2 : Photos des installations à différentes échelles : four à l'échelle de laboratoire, deux fours pour des études préindustrielles.

Matériaux de départ	Gammes de température requise (°C)	Durée
Nanofibres de carbone (CNFs)	380 - 500	16 heures
Nanocônes/nanodisques de carbone (CNDs)	T _{ambiante} – 340	3 heures
	450 – 500 (graphitisés)	
Nanotubes de carbone monocouches (SWCNTs)	100 - 300	3 heures
Polymère (poly(p-phénylène))	T _{ambiante}	3 heures

Tableau 1 : Récapitulatif des températures et des durées de fluoration en fonction du matériau de départ

Le protocole expérimental de synthèse consiste à faire réagir directement le fluor gazeux et le matériau carboné à une température de fluoration variée, de la température ambiante pour les matériaux fragiles de type polymère jusqu'à 500°C pour les matériaux graphitisés (voir Tableau 1). La durée de la fluoration est généralement comprise entre 20 minutes et 16 heures selon le type de matériaux. Pour chaque expérience, 100 mg de produit sont utilisés. Toutes les fluorations sont effectuées sous atmosphère de fluor moléculaire (1 atm.) sans aucune dilution (Equation 2). Avant et après chaque manipulation, un balayage d'au moins une heure sous azote est effectué.



avec $0 < x < 4$ (si $x < 4$ composé solide sinon composé gazeux)

La fluoration directe est une méthode de synthèse efficace. Cependant,

des limites apparaissent lors de la fluoration de certains matériaux dits « fragiles » de type polymère ou les SWCNTs dues à la grande réactivité du fluor moléculaire. D'autres méthodes comme la fluoration catalytique ne sont guère adaptées pour ces matériaux car le milieu réactionnel de cette méthode est extrêmement réactif et peut conduire à une destruction partielle de la matrice. La fluoration par agent fluorant semble une alternative adaptée pour ces matériaux en considérant leur efficacité pour la synthèse des fullerènes fluorés.

II. Fluoration contrôlée par agent fluorant solide

Largement utilisé pour la synthèse des fullerènes fluorés^{3,4}, la fluoration par agent fluorant solide n'a été que peu étudiée dans le cas des matériaux carbonés graphitisés. L'objectif de cette méthode de fluoration est de fournir exactement la quantité nécessaire de fluor à une matrice de façon à favoriser la stoechiométrie désirée et à limiter sa décomposition. C'est pourquoi nous appellerons cette méthode : « fluoration contrôlée ».

Le choix de la fluoration par agents fluorants solides permet une libération par décomposition thermique ou mécanique du fluor atomique, le but étant de contrôler l'apport de fluor et éventuellement de moduler la covalence de la liaison C-F en jouant sur la différence de réactivité entre fluor atomique et moléculaire.

Parmi les agents fluorants proposés (*cf.* Chapitre 1), deux ont particulièrement attiré notre attention : le tétrafluorure de terbium (TbF_4) et le difluorure de xénon (XeF_2). Leurs avantages et spécificités seront développés en détails dans la suite du manuscrit.

2.1 Le tétrafluorure de terbium TbF_4

2.1.1 Pourquoi cet agent fluorant ?

Le tétrafluorure de terbium est synthétisé à partir du trifluorure de terbium sous un flux gazeux de fluor moléculaire permanent à 500°C pendant 12 heures. Les études⁵ ont montré que les fluorures de terbium tétravalents présentent un caractère ionique prédominant et, à ce titre, sont des isolants électroniques. Cette caractéristique n'est vraie que pour les composés comportant uniquement du terbium tétravalent qui sont des poudres blanches.

Les avantages de ce composé en tant qu'agent fluorant sont multiples : sa température de décomposition thermique relativement basse (300 – 400°C) évitant ainsi sa sublimation synonyme de perte de rendement comme pour CeF_4 ⁶ ; la quantification est alors possible selon l'équation 3. La Figure 3, reprenant une courbe d'analyse thermogravimétrique, prouve qu'exactement une mole de fluor atomique est libérée lors de la décomposition thermique de TbF_4 .

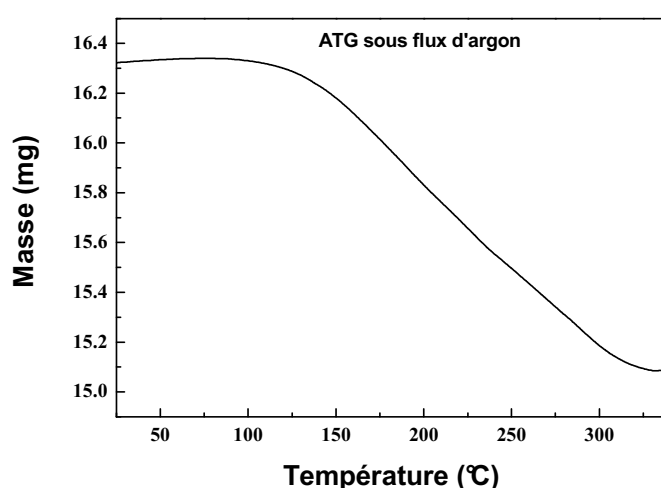


Figure 3 : Courbe ATG du TbF_4 (sous flux d'argon, vitesse de chauffe est de 2°C/min.)

Le TbF_4 constitue un excellent générateur de l'élément F^\bullet atomique

selon une étude de Chilingarov et *al.*⁷ montrant que, durant sa décomposition, le principal élément formé est le fluor atomique et que l'équilibre $2F^{\bullet} \rightleftharpoons F_2$ n'est pas établi à la température de décomposition.

Le produit de décomposition en fin de réaction (TbF_3) est stable à l'état solide. Lorsqu'une mole de fluor atomique est libérée (Equation 3), une perte de masse de 8% est obtenue. La transformation de TbF_4 en TbF_3 est analysée systématiquement par DRX ; la raie unique visible à $30,3^{\circ}$ en 2θ sur le diffractogramme de TbF_3 permet de différencier les deux fluorures (Figure 4).

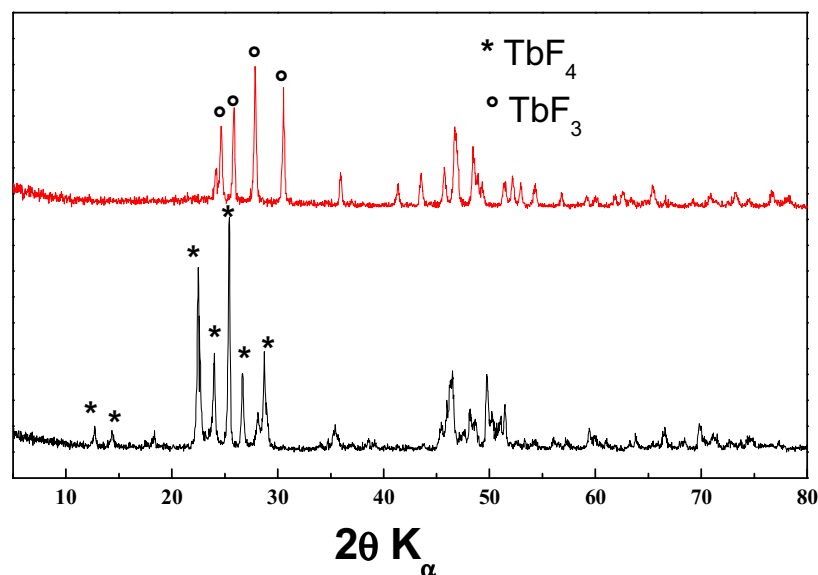


Figure 4 : Diffractogrammes X de TbF_3 et TbF_4 .

Le TbF_4 doit être fraîchement régénéré avant chaque expérience car il est hygroscopique. La régénération consiste en une fluoration directe sous flux de fluor gazeux à $500^{\circ}C$ pendant 12 heures. Cependant, il faut noter que la température de régénération ne doit pas dépasser $500^{\circ}C$, car au-delà, la décomposition thermique du terbium tétravalent peut conduire, même sous atmosphère de fluor, à des composés fluorés à valence mixte (Tb_4F_{15} , soit $Tb^{III}Tb_3^{IV}F_{15}$), qui sont, quant à eux, fortement colorés⁵. L'apparition de la valence mixte dans les fluoroterbates est un processus complexe qui dépend non seulement de la température mais aussi du refroidissement.

2.1.2 Conditions de fluoration

Le banc de fluoration présenté en Figure 1 a été modifié et optimisé pour l'adapter à la nouvelle méthode de fluoration. Le milieu réactionnel est confiné à l'aide d'un système de vannes où les deux extrémités du réacteur sont fermées. Contrairement à la fluoration directe où le flux de fluor gazeux circule librement, ce dispositif permet de conserver la quantité de fluor atomique libéré par décomposition thermique de l'agent fluorant. Deux nacelles sont placées à l'intérieur du réacteur, contenant respectivement l'agent fluorant (TbF_4) et la matrice à fluorer qui seront ensuite chauffés séparément. Une sortie reliée à une pompe et à un baromètre ont été spécialement installés avant la sortie du réacteur (Figure 5). Ceci permet de contrôler à la fois la pression dans le réacteur, et de pouvoir placer le réacteur sous vide primaire.

Le réacteur est préalablement placé sous vide primaire pour favoriser la diffusion du fluor atomique libéré. La température de décomposition est fixée à 450°C pour assurer une conversion totale du TbF_4 en TbF_3 . La température de décomposition du TbF_4 ne doit pas dépasser 550°C , la température de sublimation de ce produit, pour éviter la formation des composés d'intercalation carbone- TbF_4 , d'une part, et des condensations de TbF_4 ou TbF_3 dans les zones froides

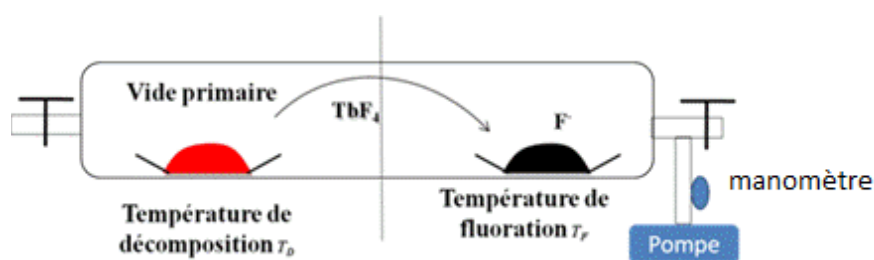


Figure 5 : Schéma représentatif d'une fluoration par l'agent fluorant TbF_4 .

La durée de réaction est systématiquement fixée à 12 heures. Pour chaque expérience, environ 60 mg de produit sont utilisés à cause de la contrainte volumique du réacteur.

	Fluoration directe	Fluoration contrôlée par TbF₄
Température	De l'ambiante à 500°C	De l'ambiante à 550°C
Atmosphère initiale	Fluor pur (1 atm)	Vide primaire
Durée	De 3 à 16 heures	12 heures

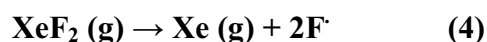
Tableau 2 : Tableau comparatif des deux méthodes de fluoration

Le Tableau 2 résume les différentes conditions de synthèse pour les deux méthodes de fluoration. La seule différence notable est l'atmosphère initiale : de fluor pur à une pression d'une atmosphère pour la fluoration directe et vide primaire pour la fluoration par TbF₄.

2.2 Le difluorure de Xénon XeF₂

2.2.1 Avantages de XeF₂

Le difluorure de xénon constitue un agent fluorant très intéressant. Souvent utilisé pour la fluoration des polymères^{8,9}, sa décomposition peut être provoquée par plusieurs procédés : 1) par une irradiation à une longueur d'onde située dans l'ultraviolet¹⁰ ; 2) par une activation thermique ($T \geq 100^\circ\text{C}$) ; 3) par une énergie mécanique comme le broyage. D'autres avantages de ce réservoir de fluor sont ses produits de décomposition : F[•] et Xe(g) inerte (équation 4). Généralement, pour favoriser la diffusion de fluor atomique au sein du matériau carboné, les agents fluorants et les produits à fluorer sont mélangés. Cependant, ce processus génère également une étape supplémentaire de séparation, souvent très délicate à mettre en œuvre comme dans le cas du tétrafluorure de terbium où TbF₃ est difficile à séparer du CF_x. L'utilisation de XeF₂ comme agent fluorant évite ce problème de séparation, d'autant plus que le xénon est un gaz inerte qui ne créera pas de réactions parasites.



La Figure 6 montre un spectre RMN du ¹⁹F de XeF₂ solide enregistré en

statique. L'échantillon solide est placé en boîte à gant sous atmosphère d'argon dans un tube de verre puis scellé. Deux contributions sont visibles : le XeF_2 solide avec un signal large caractéristique d'un fort couplage homonucléaire ^{19}F - ^{19}F et la phase gazeuse avec la présence d'un pic fin moins intense. Le troisième signal correspond à SiF_4 gazeux formé par la réaction entre XeF_2 et la paroi du tube de verre en présence d'humidité résiduelle. L'équilibre $\text{XeF}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{XeF}_2(\text{s})$ mis en évidence ici sera utilisé dans notre méthodologie pour créer l'atmosphère réactive.

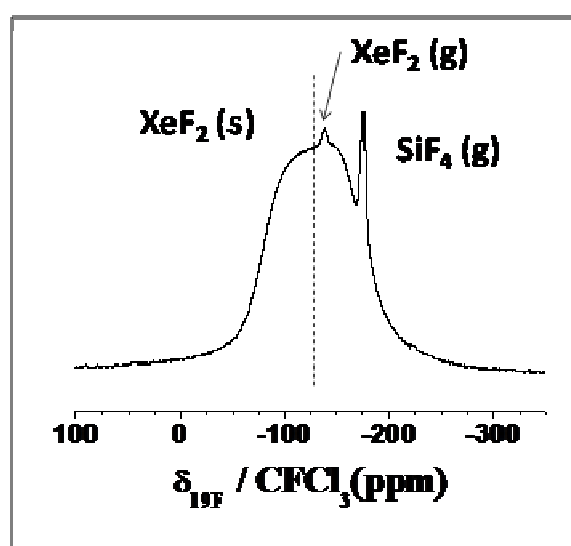


Figure 6 : Spectre RMN du ^{19}F du XeF_2 .

Plusieurs méthodes de synthèses du XeF_2 sont proposées dans la littérature ; nous en citerons deux : i) soit par le chauffage dans un tube de Nickel d'un mélange de Xe et F_2 à 400°C , le produit XeF_2 est alors condensé dans une partie froide (à environ -50°C)¹¹ ii) soit par une voie photochimique en mélangeant les deux gaz dans un système en nickel, la réaction étant initiée par une irradiation d'un arc de mercure¹² iii) soit par une décharge électrique du mélange F_2 et CF_4 ou SiF_4 ¹³.

Le produit synthétisé se présente sous forme de cristaux transparents. Le XeF_2 présente la particularité de posséder une pression de vapeur saturante

extrêmement faible à température ambiante ($P = 3,8$ mm Hg à 25°C), impliquant des difficultés pour sa conservation. Il se sublime facilement pour former des monocristaux transparents¹⁴. Le XeF_2 utilisé lors de ce travail a été synthétisé au laboratoire par la réaction $\text{F}_2 + \text{Xe}$ à 360°C . Les détails de cette synthèse sont confidentiels.

2.2.2 Procédure de fluoration par XeF_2

La fluoration contrôlée par XeF_2 se déroule dans un bol en inox d'une capacité de 100 ml (Figure 7). L'ajout de l'agent fluorant se fait dans une boîte à gant sous atmosphère d'argon en raison de sa réactivité à l'air. Il faut noter également que la dimensionnalité du réacteur est importante car la libération de deux gaz et le chauffage augmentent considérablement la pression dans le réacteur. Chaque expérience utilise environ 60 mg de produit à fluorer, mélangé avec XeF_2 en proportion stœchiométrique. Le bol est ensuite soit mis à l'étuve à la température de réaction souhaitée ($< 200^{\circ}\text{C}$), soit dans la boîte à gant à température ambiante pendant une longue période (souvent de quelques jours jusqu'à quelques semaines). L'ajout successif de XeF_2 est également envisageable pour pallier la limitation liée à la contrainte de pression et de volume. La récupération des produits finaux se déroule sous air.

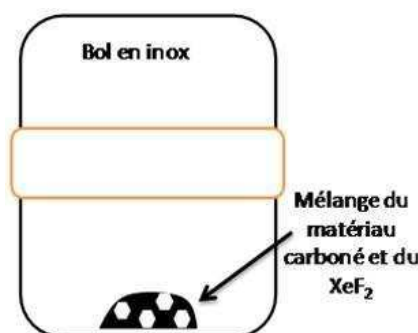
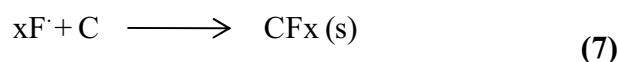
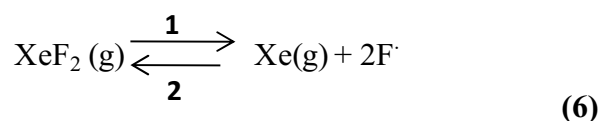
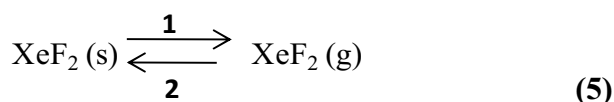


Figure 7 : Bol en inox d'une capacité de 100 ml pour la fluoration par XeF_2

Trois réactions doivent être considérées :



L'équilibre de sublimation peut être déplacé dans le sens (1) (équation 5) par augmentation de la température. A 100°C, la pression de vapeur saturante s'établit à 318 mm Hg pour 3,8 mm Hg à 25°C. Cet équilibre permet de maintenir dans l'enceinte réactionnelle une pression relative constante en XeF₂ jusqu'à épuisement du réactif. Au contact du carbone, XeF₂ se décompose selon les équations (6) et (7). La fluoration est donc induite par du fluor atomique naissant. Les pertes en XeF₂ dans l'atmosphère réactionnelle sont compensées par un déplacement de l'équilibre de l'équation (5) dans le sens (1). L'apport de F[•] est constant et modéré du fait de la faible vapeur saturante de XeF₂. Cette méthode se distingue des processus reportés dans la littérature pour les MWCNTs dans lesquels la décomposition de XeF₂ est induite par irradiation UV¹⁰.

III. Fluoration assistée

3.1 Fluoration assistée par irradiation

L'idée étant d'utiliser le fluor atomique produit par la dissociation du fluor moléculaire, cette méthode de fluoration a été développée en collaboration avec l'Institute of Energy Problems of Chemical Physics (Branch) of the Russian Academy of Science, et plus particulièrement avec le professeur A. P. Kharitonov. Différente des méthodes précédentes pour lesquelles les températures de réaction se situent entre 380 à 500°C, la méthode développée en Russie consiste en une fluoration à température ambiante. Le fluor gazeux est introduit dans un réacteur

fermé à 1 atm. La réaction est ensuite provoquée par une irradiation fournie par une lampe de XeBr ($\lambda \sim 283$ nm) produisant une énergie pratiquement égale au maximum de l'énergie d'absorption du F_2 , pendant 5 heures à travers une fenêtre en CaF_2 préalablement installée (Figure 8). Cette énergie favorise la dissociation du fluor moléculaire en fluor atomique. Une deuxième source d'excitation a été utilisée avec un rayonnement γ (Co-60, 1,25 MeV), dans les mêmes conditions initiales de pression et de température.

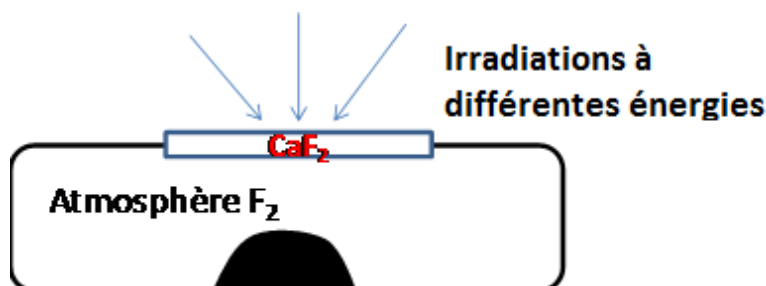


Figure 8 : Schéma représentatif de la fluoration assistée par différentes irradiations

Des échantillons « témoins » ont également été synthétisés à partir de ce dispositif, les conditions initiales sont identiques en absence d'irradiation.

3.2 Fluoration assistée par pression

Cette méthode de fluoration assistée par l'augmentation de pression a été également réalisée en Russie. Dans un réacteur spécialement conçu, la pression du fluor gazeux est fixée initialement à 2 atm. à température ambiante. La température est alors réglée à 190°C pendant une durée de 4 heures et demie, conduisant ainsi à une pression relative du fluor d'environ 3,1 atm.

3.3 Fluoration assistée par énergie mécanique

La décomposition de l'agent fluorant XeF_2 peut être non seulement activée par un apport de chaleur, mais aussi par une énergie mécanique comme le

choc d'une bille d'acier dans un broyeur à bille. Un réacteur fermé en acier inox, spécialement conçu pour ces expérimentations a été mis en place. Le broyage de la poudre de XeF_2 et du matériau à fluorer est assuré par une bille, l'ensemble du réacteur étant soumis à un mouvement vibratoire. Le broyage de XeF_2 réalisé directement au contact du matériau permet une fluoration immédiate par libération de fluor naissant, extrêmement réactif.

Un broyeur planétaire constitué d'une jarre et de billes en inox (PM-4 model, Retsch) conçu pour supporter différentes atmosphères a également été utilisé. La jarre présente un volume de 80 ml et les billes utilisées possèdent un diamètre de 10 mm.

Le protocole de synthèse consiste premièrement à remplir la jarre avec le nanocarbone sous argon de façon à avoir un échantillon « témoin » systématiquement. Dans une seconde expérience, le fluor moléculaire F_2 avec une pression légèrement supérieure à 1 atm. est introduit. Pour pouvoir évacuer l'air contenu dans le réacteur, une demi-heure de balayage sous N_2 est effectuée avant chaque expérience. La pression à l'intérieur du réacteur est contrôlée par un manomètre. La durée de broyage est de 0,33 heures pour chaque remplissage alors que la vitesse de rotation est fixée à 300 tours par minute. Plusieurs ajouts de fluor gazeux ont été réalisés successivement afin d'accroître le taux de fluoration du matériau.

Le tableau 3 résume les différentes conditions expérimentales des nouvelles méthodes de fluoration décrites dans ce manuscrit, ainsi que leurs avantages et inconvénients.

Méthodes de fluoration	Espèce réactive supposée	Moyen utilisé	Domaine de température possible (°C)	Pression relative du fluor (atm)	Avantages	Inconvénients	Paramètres importants	Précurseurs
Fluoration directe	F ₂	F ₂ gazeux	25 - 600	1	Réactivité élevée ; Quantités fluorées ; Différentes échelles	Sécurité ; Contrôle difficile de la stœchiométrie ; Rendement faible	Débit de fluor ; Température de réaction ; Loi de chauffe et de refroidissement	Polymère, CNFs, CNDs, SWCNTs, DWCNTs, MWCNTs, C60
Fluoration contrôlée	F [·]	TbF ₄ à 450°C	25 - 550	0,2	Cinétique fixée par la décomposition thermique de TbF ₄ Contrôle de la quantité de fluor Diffusion de F > F ₂ ; Réversibilité de l'agent fluorant	Montage expérimental contraignant ; Four à deux zones ; Pureté de TbF ₄ ; Quantités fluorées faibles (< 100 mg) ; Masse de TbF ₄ élevée	Pureté de TbF ₄ ; Températures ; Loi de chauffe ; pression dans l'enceinte	Polymères, CNFs, CNDs
		XeF ₂	25 – 180	~ 1	Basse température ; Xe (g) inerte ; Contact possible ; montage simplifié ; Equilibre XeF ₂ (g) ↔ XeF ₂ (s)	Réversibilité ; Instabilité ; Synthèse ; Coût élevé ; Quantité fluorée faible (< 100 mg)	Pureté de XeF ₂ ; Température ; loi de chauffe	SWCNTs, DWCNTs, MWCNTs

Méthodes de fluoration	Espèce réactive supposée	Moyen utilisé	Domaine de température possible (°C)	Pression relative du fluor (atm)	Avantages	Inconvénients	Paramètres importants	Précurseurs
Fluoration assistée	F ₂	Broyeur planétaire	25	1	Température ambiante ; contrôle de la quantité de fluor	Installation spéciale ; Plusieurs ajouts de F ₂ nécessaires	Vitesse de rotation de la bille ;	Polymère CNFs
		Haute pression	190	3,1	Basse température	Montage spécifique	Pression à l'intérieur du réacteur	
	F [•]	Broyeur à bille +XeF ₂	25	1			Quantité de XeF ₂ utilisée	
		UV	25	1			Pression ; durée de l'expérience	
		γ	25	1				

Tableau 3 : Tableau récapitulatif des méthodes de fluoration

La fluoration directe offre une large gamme de température et le processus peut être réalisé à différentes échelles, de quelques dizaines de mg au kg. La réactivité du fluor moléculaire est à la fois un avantage puisque peu de matrices carbonées resteront inchangées et un inconvénient car il faudra souvent trouver un compromis entre fluoration et décomposition. Les paramètres à ajuster sont : 1) le débit gazeux de F_2 ; 2) la température de réaction et la loi de chauffe pour y parvenir, tout comme le refroidissement et l'atmosphère dans lequel il est réalisé. Comme un flux gazeux de F_2 est utilisé, et dans nos conditions expérimentales, seulement une partie des molécules de F_2 sont en contact avec le carbone (estimée à 20 – 30% de la quantité totale). Le rendement de la réaction est alors très mauvais. Lorsque le volume du réacteur, la distribution de la poudre, ainsi que sa nature sont fixés, une optimisation du rendement est possible pour tendre vers 90 – 95%.

L'un des objectifs de la thèse était de démontrer les avantages d'une fluoration contrôlée par TbF_4 ou XeF_2 en termes de maîtrise de la quantité de fluor. La cinétique d'apport du fluor atomique sera contrôlée par les équilibres $XeF_2(s) \leftrightarrow XeF_2(g)$, $TbF_4 \leftrightarrow TbF_3 + F^\bullet$ et $2F^\bullet \leftrightarrow F_2$. Le montage expérimental est plus contraignant et il convient de surveiller la pureté de l'agent fluorant (XeF_2 ou TbF_4) mais aussi la température comme pour F_2 .

Pour la fluoration assistée, le montage est très spécifique. Les paramètres de synthèse le sont également (Tableau 3). Les méthodes seront choisies pour s'adapter au mieux à la réactivité du matériau cible. Seules les nanofibres seront systématiquement étudiées pour comparer toutes les méthodes.

La comparaison des différentes méthodes nécessite des indicateurs fiables comme le taux de fluoration, dont la détermination, sera discutée dans la partie suivante.

IV. Détermination du taux de fluoration (F/C)

Le taux de fluoration (F/C) est un paramètre important pour évaluer l'efficacité de la fluoration. Une autre méthode existe, beaucoup moins précise mais très visuelle. En effet, la couleur du produit fluoré, notamment du matériau carboné, change en fonction de taux de fluoration, de noir pour les produits moins fluorés ($x < 0,67$) au blanc ($x > 1$) en passant par des couleurs intermédiaires. Ce phénomène s'explique par le changement de la nature de liaison C-F, d'ionique à covalente, conduisant à un changement de structure électronique des matériaux¹⁵.

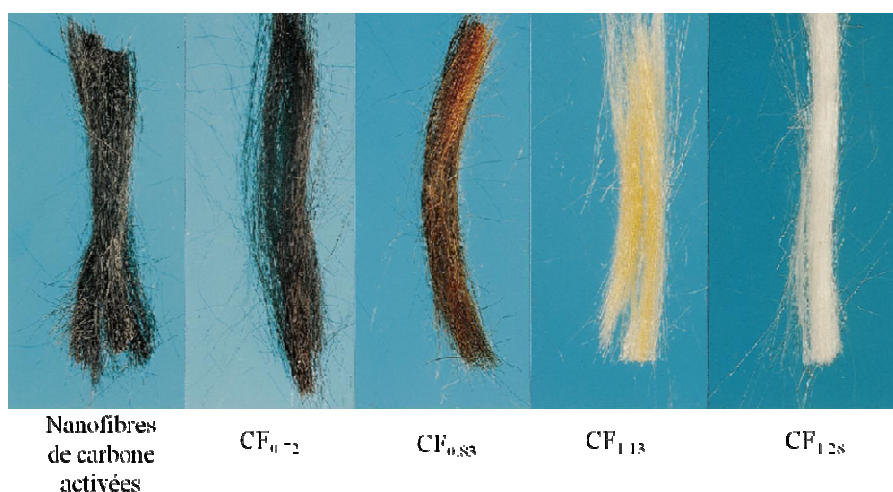


Figure 9 : Exemple de nanofibres de carbone activées fluorées par F_2 , et changement de couleur en fonction de taux de fluoration¹⁵

La Figure 9 montre un exemple du changement de couleur du matériau carboné lors d'une fluoration avec du fluor gazeux. Malgré une constatation directe, cette méthode reste approximative, et nous dirige seulement dans une gamme de F/C très large. Pour que l'évaluation soit plus précise, deux méthodes sont proposées : la prise de masse et la RMN ^{13}C quantitative.

5.1 Prise de masse

La prise de masse est la façon la plus directe pour évaluer le taux de

fluoration. Elle consiste à considérer la prise de masse du produit après fluoration en supposant qu'un atome de carbone est lié à un atome de fluor. Ramené à une mole, cette prise de masse est égale à 19 g/mol (masse molaire de fluor). Le rapport du nombre de mole de produit de départ (carbone 12 g/mol) et du nombre de mole créé après réaction donne le taux de fluoration. Considérons la masse initiale de carbone m_i et la masse finale de produit m_f , la formule générale est :

$$x \text{ dans } CF_x = \frac{m_f - m_i}{19} \bigg/ \frac{m_i}{12} = F/C \quad (8)$$

Cette méthode d'évaluation doit cependant être utilisée avec précaution car dans certains cas elle peut conduire à des taux de fluoration sous évalués. En effet, quand la température de fluoration devient importante, la fluoration s'accompagne également d'une décomposition du matériau de départ en formant des groupes volatiles comme CF_4 , C_2F_6 . La fixation des atomes de fluor est concurrencée par le départ des groupes volatiles et cela conduit à une sous évaluation de la prise de masse des matériaux fluorés. Ce phénomène a été constaté dans le cas des nanofibres de carbone fluorés obtenues par la fluoration directe¹⁶. De plus, la méthode par prise de masse considère que l'atome de carbone est fixé avec un seul atome de fluor. Dans ce cas, les liaisons formées sont majoritairement des liaisons C-F alors qu'à haute température de fluoration, les groupements CF_2 , CF_3 sont également formés en bord de plan et sur les défauts d'empilement.

Pour s'affranchir de cet obstacle, une méthode alternative est proposée, plus précise, mais plus difficile à mettre en œuvre. Il s'agit de la détermination par RMN du ^{13}C .

5.2 RMN du ^{13}C

Cette méthode de détermination nécessite un enregistrement d'un spectre

RMN du ^{13}C en utilisant une séquence « echo solide » (ou « echo de Hahn »). Une séquence classique consiste en une impulsion simple de $\pi/2$ suivie d'un temps mort car le signal de précession libre (FID pour Free Induction Decay) est incohérent dans ce laps de temps, enfin la FID est enregistrée. Dans le but d'enregistrer la FID dans son ensemble sans pertes liées au temps mort, et donc de tenir compte de tous les noyaux ^{13}C , la séquence écho solide est employée. Elle peut être schématisée comme une série d'impulsions $[(\pi/2)_x - \tau - (\pi/2)_y - \tau - \text{acquisition} - \text{recyclage}]$ (temps d_1). Deux impulsions de 90° déphasées de 90° sont séparées d'un temps τ ; l'acquisition débute à ce même temps τ après la seconde impulsion. Une déconvolution des spectres enregistrés est nécessaire pour accéder aux taux de fluoration.

Typiquement, un spectre RMN solide du ^{13}C d'un carbone fluoré peut présenter une raie à environ 130-140 ppm/TMS et une autre à 82-90 ppm/TMS. Ces deux résonances sont attribuées à des carbones possédant une hybridation sp^2 et à des carbones hybridés sp^3 liés au fluor de manière covalente^{17,18}. Ces déplacements chimiques peuvent varier légèrement (□ quelques ppm) en fonction des interactions entre les atomes de carbone sp^2 et les atomes de fluor voisins (hyperconjugaison)¹⁹ ou de la covalence de la liaison C-F.

La formule utilisée pour déterminer le taux de fluoration pour cette méthode est donc :

$$x \text{ dans CF}_x = \frac{F}{C} = \frac{S_{\text{C-F}}}{(S_{\text{C-F}} + S_{\text{C-}})} \quad (9)$$

où $S_{\text{C-F}}$ et $S_{\text{C-}}$ sont les surfaces de la contribution de la liaison C-F et des carbones sp^2 en interaction faible avec les atomes de fluor.

Un exemple de déconvolution est donné en Figure 10. La déconvolution en deux lorentziennes est réalisée selon l'attribution : carbone sp^2 à 132 ppm/TMS

(C sp^2 en interaction faible avec les atomes de fluor) et liaisons C-F à 88 ppm. En appliquant la formule de l'équation 9, le taux de fluoration calculé à partir de cette méthode est $F/C = 0,31$.

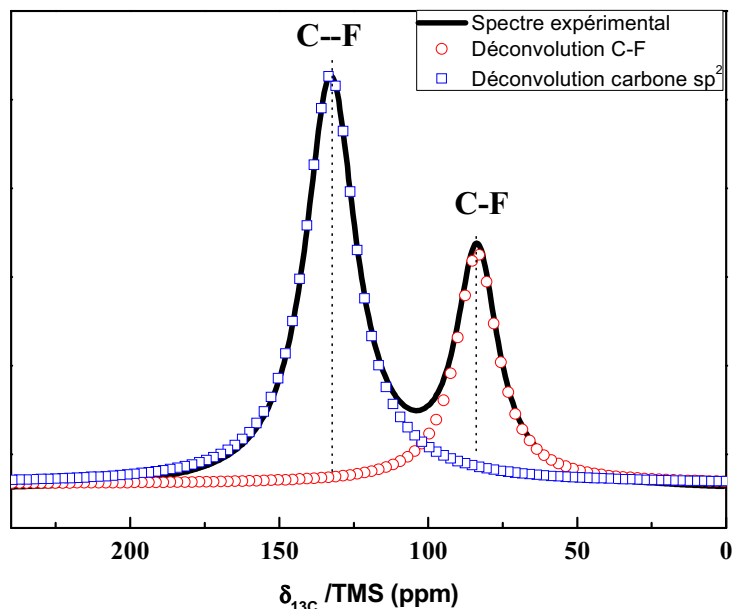


Figure 10 : Exemple de déconvolution d'un spectre de carbone fluoré.

Les deux méthodes de calcul ont abouti à des valeurs concordantes dans cet exemple qui sera détaillé dans ce manuscrit, il concerne des SWCNTs fluorés.

VI. Mesures en RMN du solide et RPE

6.1 Mesures par RMN du solide

Les mesures par RMN sont réalisées sur les noyaux ^{19}F et ^{13}C en rotation à l'angle magique (MAS Magic Angle Spinning) à l'aide d'une sonde Bruker fonctionnant avec des rotors de 4 mm. Les mesures sur le noyau ^{19}F sont, sauf indication contraire, enregistrées avec une vitesse de rotation à 14 kHz. Les déplacements chimiques sont référencés par rapport à CFCl_3 (en utilisant une référence externe CF_3COOH avec $\delta_{^{19}\text{F}} = -78,5 \text{ ppm}/\text{CFCl}_3$) alors que celles sur

^{13}C le sont avec une vitesse de rotation de 10 kHz. La référence est alors le tétraméthylsilane (TMS). La séquence appliquée est une impulsion simple du type : impulsion de $\pi/2$ pendant un temps $\text{PL}_1 \rightarrow$ acquisition \rightarrow recyclage (temps de recyclage d_1) (*cf.* Annexe 2-I). Les temps de recyclage sont de 20 à 120 s pour les noyaux ^{13}C et de 2 s pour ^{19}F . Une séquence en polarisation croisée $^{19}\text{F} \rightarrow ^{13}\text{C}$ est également utilisée pour mettre en évidence les interactions entre les atomes de carbone et de fluor.

Nous avons vu au chapitre 1 que la nature de la liaison peut être évaluée par RMN. En plus du caractère analytique de la RMN, où les informations sur les différents noyaux peuvent être croisées pour identifier leurs environnements chimiques, des séquences particulières permettent d'extraire des données supplémentaires telles que la longueur de liaison C-F ou la dynamique de la relaxation nucléaire dépendant de la structure.

6.1.1 Détermination de la longueur de liaison C-F

La longueur de liaison C-F peut être déduite par l'expression des interactions dipolaires D_{IS} par une séquence de polarisation croisée (CP). Cependant, la séquence de CP-MAS classique élimine l'information dipolaire dans le cas où le temps de contact est constant puisque le couplage dipolaire est moyenné. La réintroduction du couplage dipolaire peut néanmoins permettre la détermination de cette longueur de liaison C-F. Cette séquence est appelée alors « séquence de polarisation croisée inverse » (Figure 11). Elle consiste en une impulsion inverse de 90° de durée variable en déphasage conduisant à une inversion d'aimantation du signal RMN.

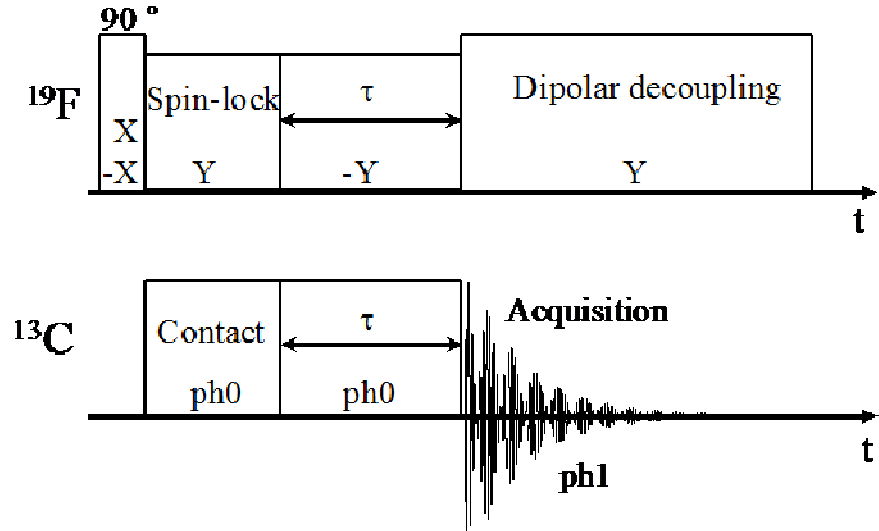


Figure 11 : Schéma de la séquence « Polarisation croisée inverse »

Dans les conditions d'enregistrement classiques en statique, la condition de Hartmann-Hahn²⁰ correspondant à la relation $\omega_{1F} = \omega_{1C}$ où ω_{1F} et ω_{1C} sont respectivement les champs radiofréquences appliqués au noyau ayant une abondance importante avec un rapport gyromagnétique élevé (fluor ^{19}F) et au noyau de faible abondance naturelle présentant un rapport gyromagnétique faible (carbone ^{13}C). Quand la vitesse de rotation ω_r est supérieure à l'interaction dipolaire F-F et C-C, la condition de Hartmann-Hahn est éclatée en plusieurs conditions telles que $\Delta = \omega_{1F} - \omega_{1C} = n\omega_r$, le transfert de polarisation n'étant efficace que pour $n = \pm 1$ ou $n = \pm 2$ ^{21,22}. Dans ce cas, l'aimantation oscille donc en fonction du temps avec une fréquence qui peut être directement liée à la distance C-F²³. Cependant, cette évolution n'est décrite que dans le cas d'une interaction entre une paire de spins F-C isolée, et en réalité, elle interagit avec les populations de spins F qui tendent vers un équilibre thermique à travers la diffusion de spin. Un terme supplémentaire de diffusion doit donc être ajouté. Dans les conditions de rotation à l'angle magique, le transfert de polarisation $M_s(t)$ s'écrit :

$$M_s(t) = \frac{\gamma_I}{\gamma_s} M_{ss}^* \left[1 - \frac{1}{m+1} \exp\left(-\frac{t}{\tau_d}\right) - \frac{m}{m+1} \exp\left(-\frac{t}{2\tau_c}\right) \cos(\phi t) \right] \quad (10)$$

où τ_d est le temps de diffusion, caractéristique de l'interaction entre le groupe CF et la population de spin. τ_c est le temps de corrélation d'une fluctuation dipolaire, et son estimation est donnée par le second moment M_2^{II} de spin le plus

abondant comme $\tau_c = 3 \sqrt{\frac{8}{5M_2^{\text{II}}}}$. m est le nombre d'atomes de fluor pour chaque atome de carbone impliqué dans l'interaction dipolaire. La dépendance angulaire de l'interaction dipolaire $\varphi_{\pm n}$ est donnée par l'expression suivante :

$$\mathbf{n}=\pm\mathbf{1}: \quad \varphi_{\pm 1} = \frac{D_{IS}}{4} \sqrt{2} \sin 2\beta; \quad \mathbf{n}=\pm\mathbf{2}: \quad \varphi_{\pm 2} = \frac{D_{IS}}{4} \sin^2 \beta \quad (11)$$

où β est l'angle entre la direction de CF et l'axe de rotation.

D'après Bertani et *al.*²⁴, les valeurs de β sont $\pi/4$ et $\pi/2$ pour $n = \pm 1$ et $n = \pm 2$, respectivement. La dépendance angulaire de l'interaction dipolaire peut s'écrire de la façon suivante :

$$\mathbf{n}=\pm\mathbf{1}: \quad \varphi_{\pm 1} = \frac{D_{IS}}{2\sqrt{2}}; \quad \mathbf{n}=\pm\mathbf{2}: \quad \varphi_{\pm 2} = \frac{D_{IS}}{4} \quad (12)$$

La longueur de la liaison C-F r_{CF} , *i.e.* le paramètre caractéristique du matériau, peut être obtenue par l'équation 13 :

$$\mathbf{n}=\pm\mathbf{1}: \quad r_{\text{CF}} = \sqrt[3]{\frac{10.0463}{\varphi_{\pm 1}}} \quad (\text{nm}); \quad \mathbf{n}=\pm\mathbf{2}: \quad r_{\text{CF}} = \sqrt[3]{\frac{7.1038}{\varphi_{\pm 2}}} \quad (\text{nm}) \quad (13)$$

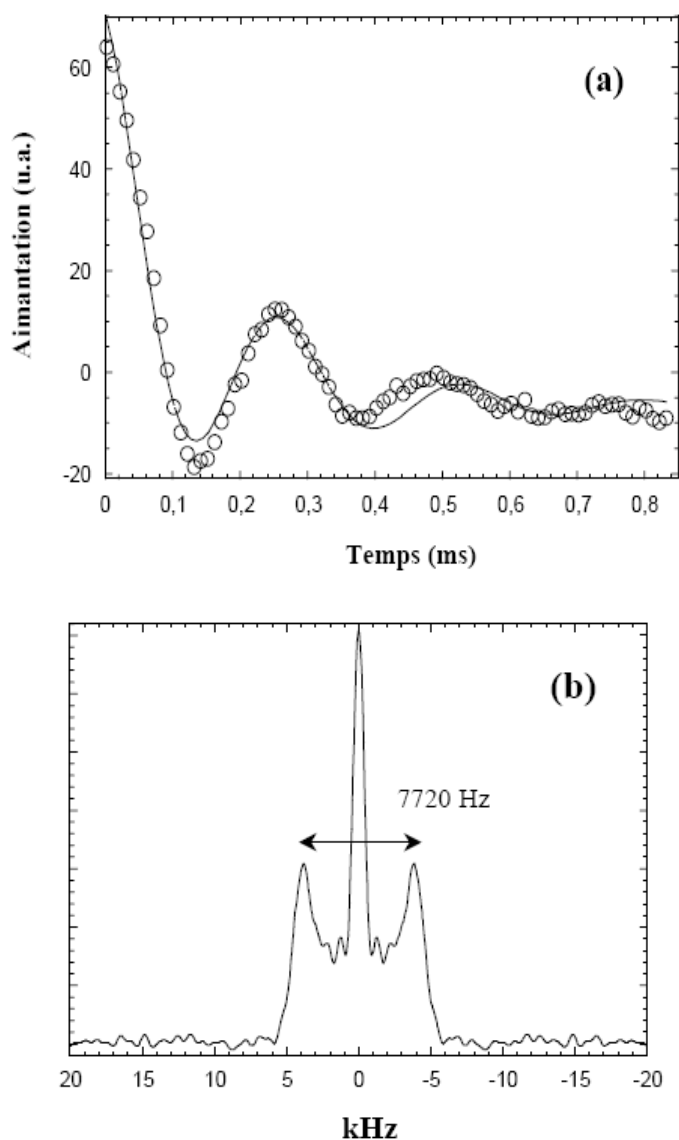


Figure 12 : (a) Variation temporelle de l'aimantation des atomes de C liés à un fluor dans le plan fluorocarboné (condition de Hartmann-Hahn $n = \pm 1$), (b) transformée de Fourier du signal²⁵

Un exemple de la détermination de la longueur de liaison C-F d'un carbone fluoré de type $(CF)_n$ est donné à la Figure 12 (a). L'aimantation en fonction du temps fournit une valeur de φ_{C-F} égale à 0,139 nm. Une autre méthode, montrée en Figure 12 (b) consiste à déterminer l'écart entre le doublet de pics de la transformée de Fourier de l'aimantation en fonction du temps. Par la relation $\Phi_{C-F} = \sqrt[3]{20092,6/S1}$ où S1 est la distance pic-pic, la longueur de liaison C-F est estimée à 0,137 nm en bon accord avec la première méthode.

L'incertitude de cette méthode est de 0,002 nm.

6.1.2 Temps de relaxation spin-réseau T_1

Puisque la relaxation nucléaire est très dépendante de la structure, des temps de relaxation spin-réseau T_1 différents ont été mesurés pour les graphites fluorés $(CF)_n$ et $(C_2F)_n$ avec 450 et 208 ms respectivement (à une fréquence de Larmor de 282,2 MHz pour ^{19}F) en présence d'oxygène atmosphérique. Cette précision doit être apportée car les molécules de dioxygène absorbées à la surface du matériau influencent les mécanismes de relaxation nucléaire en accélérant les processus. Ainsi, si elles sont éliminées par un dégazage sous vide, T_1 de ^{19}F s'allonge à 10,1s pour $(CF)_n$ ²⁶. Comme le rapport gyromagnétique de l'électron est d'environ 700 fois supérieur à celui du noyau, les centres paramagnétiques considérés contribuent à la relaxation de l'aimantation avec une efficacité importante même en présence d'un petit nombre de centres. Les mesures de T_1 peuvent apporter une preuve indirecte supplémentaire de la présence de l'une ou l'autre phase $(CF)_n$ ou $(C_2F)_n$.

La détermination du temps de relaxation spin-réseau T_1 des noyaux ^{19}F est réalisée avec une séquence de saturation-récupération où l'impulsion appliquée est de $\pi/2$ d'une durée de 4 μs .

La présence des centres paramagnétiques influence fortement le temps de relaxation spin-réseau dans un matériau fluoré. Les défauts structuraux de type liaisons pendantes comme centres internes jouent un rôle déterminant dans ces processus. Pour sonder et quantifier ces liaisons pendantes en termes de nombre de spins électroniques présent dans un échantillon, la Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) est une technique adaptée. De plus, l'absorption des molécules de dioxygène paramagnétiques à la surface des matériaux peut se produire en raison des surfaces spécifiques assez élevées créées par la fluoration.

Ces centres qualifiés d'externes sont également à prendre en considération comme nous l'indiquons plus haut. En toute rigueur, les mesures RMN et RPE doivent toujours être couplées dans le cas des carbones fluorés.

6.2 Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)

La fluoration est un processus chimique modifiant profondément la nature physico-chimique du matériau carboné, elle s'accompagne inévitablement de la création de défauts de conformation du carbone du type liaisons pendantes (LP) portant un électron non apparié. Ces LP, bien que très réactives, peuvent être stables car elles sont inaccessibles lorsqu'elles sont incluses dans la masse du solide ou masquées dans l'espace interfeuillet dans le cas du graphite. La densité de ces LP est un paramètre important pour les carbones fluorés car elle traduit le degré d'organisation du matériau. Un désordre structural s'accompagnera toujours d'une densité de LP forte.

Pour pouvoir sonder ces électrons libres dans les matériaux, la Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) est une technique de choix par sa sensibilité supérieure d'un facteur 1000 par rapport à la RMN.

Les liaisons pendantes sont les seules porteuses de spin électronique possible dans les graphites fluorés préparés à haute température ; leur présence a été proposée pour expliquer les signaux RPE d'autres carbones fluorés tels que des films minces de carbones amorphes fluorés. Pourtant, les spectres RPE de ces composés sont constitués de plusieurs signaux distincts notamment une structure superhyperfine (SSHf) comme illustre la Figure 13.

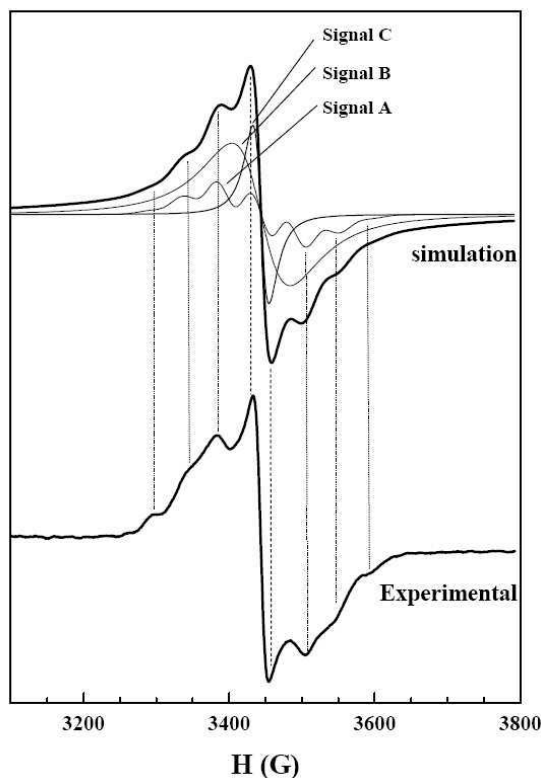


Figure 13 : Spectres RPE expérimental et simulé de $(CF)_n$ (coke fluoré).

La simulation du spectre par le logiciel Winsimfonia[®] a révélé 3 signaux : la structure superhyperfine (signal A) est induite par l'interaction des liaisons pendantes avec leur environnement. Dans le cas général, la présence à proximité de l'électron célibataire de N atomes possédant un noyau de nombre de spin nucléaire I différent de zéro crée des champs magnétiques locaux qui viennent s'ajouter au champ statique dans les expériences de RPE. Le signal RPE se scinde alors en $2NI + 1$ composantes. Dans les graphites fluorés à hautes températures, les seuls noyaux pouvant être impliqués dans la SSHF sont ceux de fluor ($I = 1/2$, 100% d'abondance isotopique). La SSHF est constituée de $2NI+1 = 7$ signaux impliquant $N = 6$ atomes de fluor. La conformation des plans de carbones fluorés implique un environnement de 6 atomes de fluor autour d'une liaison pendante avec 3 groupements C-F liés à l'atome de carbone sp^3 portant la liaison pendante et 3 atomes de fluor dans le plan fluorocarboné adjacent. La simulation de ce signal A conduit à une constante de couplage hyperfin A égale à 45 ± 2 G, une

seule largeur pic à pic de chaque contribution ΔH_{pp} de 36 ± 2 G et un facteur de Landé (g) de $2,003 \pm 0,001$. L'observation de cette SSHF implique un ordre autour des liaisons pendantes, autrement dit, leurs environnements doivent être similaires du point de vue des distances par rapport aux atomes de fluor et au nombre de fluor. Dans le cas où cet environnement n'est pas régulier à cause d'un désordre structural, la SSHF n'est plus résolue, se traduisant sur le spectre RPE par un signal large (signal B : $\Delta H_{pp} = 80 \pm 2$ G, $g = 2,003 \pm 0,001$). D'autres défauts structuraux de type liaisons pendantes dans le matériau sont à l'origine d'un signal moins large (signal C : $\Delta H_{pp} = 20 \pm 2$ G, $g = 2,003 \pm 0,001$).

Comme pour la RMN, les mesures en température fournissent des informations sur la localisation des spins mais également sur les interactions de spins entre eux et avec le réseau par les variations des paramètres du signal RPE (largeur, position, rapport d'asymétrie) en fonction de la température d'enregistrement. D'une manière générale, la forme du signal sera dépendante de ces interactions entre spins (par interaction d'échange si la densité de spin est élevée), des temps de relaxation spin-réseau (T_1) et spin-spin (T_2) (la largeur est inversement proportionnelle à T_1 et T_2), de la mobilité des spins (rétrécissement par mouvement) mais également de l'environnement proche de l'électron célibataire avec la présence de noyaux de spin nucléaire non-nul comme le ^{19}F (couplage superhyperfin).

La densité de spin (en spins·g⁻¹), peut être calculée par comparaison avec un produit de référence dont le nombre de spins électroniques est connu. Dans notre cas, le diphénylpicrylhydrazil (DPPH) a été utilisé. Il s'agit d'un radical stable utilisé pour calibrer la fréquence de l'onde électromagnétique oscillante. L'intégration du spectre est réalisée pour connaître la surface, directement proportionnelle au nombre de spins.

La méthodologie développée dans ce chapitre constitue la trame de

travail. Elle s'appuie également sur d'autres techniques classiques de chimie du solide telles que les spectroscopies Raman et infrarouge, la diffraction des rayons X plus classique. L'appareillage sera décrit en annexe.

La nature nanométrique des objets étudiés oblige aussi à considérer les microscopies électroniques à balayage (MEB) et à transmission (MET), voire la microscopie à force atomique (AFM). Ces techniques utilisées ponctuellement (AFM ou MET) ou systématiquement (DRX, Raman, IR et MEB) seront également détaillées en annexe.

La caractérisation physico-chimique permettra de comprendre les propriétés applicatives, qui sont évaluées par des tests électrochimiques et tribologiques.

VII. Tests électrochimiques

7.1 Réalisation des cellules électrochimiques

Les électrodes en carbone fluoré utilisées dans les cellules électrochimiques, sont élaborées sous forme de dépôt sur des supports en acier inox. L'électrode est constituée de 80% (en masse) de carbone fluoré, 10% de graphite (UF_4 purifié, Carbone Lorraine) pour assurer la conductivité et 10% de polyfluorure de vinylidène (PVDF Aldrich), servant de liant. Ce mélange est agité à l'aide d'un barreau aimanté dans du carbonate de propylène (PC), puis déposé sur les supports en inox de 1 cm de diamètre. Après évaporation du solvant sur une plaque chauffante portée à environ 150°C , les dépôts sont dégazés sous vide à 150°C pendant une heure afin d'éliminer toutes traces de solvant et d'humidité. La masse active du dépôt, c'est-à-dire du carbone fluoré dans le mélange est généralement de l'ordre de 2 à 5 mg.

Les cellules électrochimiques utilisées sont de type Swagelok à deux électrodes en acier inox constituées d'un piston à chaque extrémité. Le montage des cellules est réalisé en boîte à gant sous atmosphère inerte (Ar) pour éviter toute oxydation ou/et nitruration de la surface du lithium avec des traces d'humidité, d'oxygène ou d'azote.

L'électrode négative de la cellule est un disque de lithium métallique de diamètre 8 mm alors que le séparateur choisi est constitué d'un film polymérique en PVDF d'une épaisseur de 25 μm et d'une porosité moyenne de 0,064 μm . L'électrode positive est le dépôt précédemment présenté.

L'électrolyte utilisé est préparé à partir de sel de lithium LiClO_4 concentré à 1M dans le solvant PC, préalablement distillé deux fois.

7.2 Méthodes des études électrochimiques

L'ensemble des tests électrochimiques est réalisé grâce à un potentiostat/galvanostat multicanal VMP2/Z selon le mode galvanostatique.

7.2.1 Décharge galvanostatique

Cette technique consiste à imposer un courant I d'intensité constante et à suivre l'évolution de la tension de la pile en fonction du temps.

Les courbes de décharge (courant de réduction) permettent d'accéder à des valeurs caractéristiques d'une électrode en carbone fluoré telles que le potentiel à circuit ouvert (OCV en V), la capacité $Q = d \times t$ ($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) avec d la densité de courant massique en $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ et t la durée en heure de la décharge jusqu'au potentiel limite de 2,0 V. Il est également possible d'évaluer le potentiel de décharge $E_{1/2}$ en V. $E_{1/2}$ est le plus souvent obtenu directement par lecture du potentiel à mi-décharge ($Q/2$) et sera souvent représentatif du potentiel moyen de

décharge.

Avant toute décharge galvanostatique, les cellules sont mises en relaxation pendant au moins 1 heure jusqu'à ce que le potentiel se stabilise. Le potentiel est donné par rapport au couple électrochimique Li^+/Li . La densité de courant appliquée d est systématiquement de $10 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$. Cette faible valeur de densité est habituellement utilisée en laboratoire pour s'affranchir des effets cinétiques.

7.2.2 Etudes en puissance

Pour les études en puissance, des densités de courant plus élevées et croissantes sont appliquées afin de vérifier si les carbones fluorés sont capables de se décharger en délivrant la capacité théorique pendant un temps court, équivalent à une heure de décharge (1C) jusqu'à 10 minutes (6C).

VIII. Tests tribologiques

Les carbones fluorés sont considérés comme d'excellents lubrifiants solides. Pour étudier l'apport de la dimension nanométrique et de leur facteur de formes particulier, nos produits ont été soumis à des tests de frottement. Les mesures ont été réalisées en collaboration avec le Groupe de Technologie des Surfaces et Interfaces (Université des Antilles et de la Guyane, Point-à-Pitre) selon un protocole spécifique.

La détermination des paramètres tribologiques est réalisée à l'aide d'un tribomètre de type sphère-plan alternatif où la bille, de diamètre 10 mm, et le plan, de dimension 10 x 2 mm, sont constitués d'acier 100C6. Des capteurs de force sont reliés à un système informatique d'acquisition.

La méthode de dépôt du film employée consiste à étaler l'échantillon,

sous forme de poudre, sur un plan et à l'écraser à l'aide d'un autre plan puis à retirer le surplus en présence d'un solvant comme le pentane afin de maintenir les nanocarbones au contact. Les plans sont préalablement polis à l'aide de papiers abrasifs (1000 μm et 400 μm) pour permettre une bonne adhésion du film lubrifiant ; les aspérités sont estimées à 100 nm crête à crête. Les supports sont ensuite soumis aux ultrasons dans des bains d'éthanol et d'acétone pour éliminer les impuretés et les particules abrasives avant de réaliser le dépôt. Les carbones fluorés sont alors déposés sur un plan formant ainsi le film lubrifiant. Cette méthode permet d'améliorer le contact entre le plan de glissement formé par le matériau actif et la bille. Comme le pentane s'évapore après environ 10 cycles de test, cela permet une étude à la fois des performances tribologiques en présence d'un liquide et dans l'air.

Le test consiste à appliquer une force normale F_n sur la bille et à lui imposer un mouvement alternatif latéral, la force tangentielle F_t est alors mesurée par le capteur dédié (Figure 14). Le coefficient de frottement macroscopique μ est obtenu en faisant le rapport de la force tangentielle mesurée lors de l'essai sur la force normale appliquée soit $\mu = F_t/F_n$.

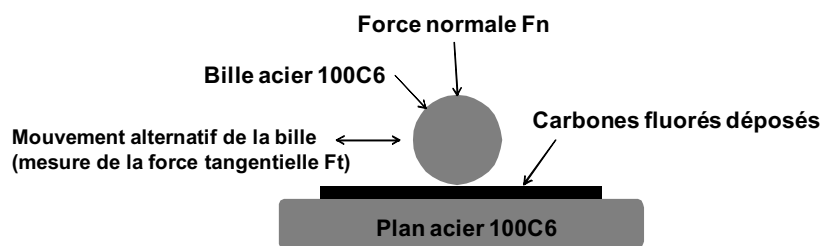


Figure 14 : Schéma représentatif du test de frottement

Lors du test, une charge normale de 10 N (poids d'environ 1 kg) est appliquée conduisant à un diamètre de contact de 86 μm et une pression de 0,65 GPa, la vitesse de déplacement de la bille sur le plan est constante, égale à 2 mm par seconde. Les expériences sont effectuées à 25°C sous air ambiant avec une

humidité relative supérieure à 55% typique de l'atmosphère des antilles.

Compte tenu de la diversité des matériaux de départ, à savoir les nanotubes (SWCNTs, DWCNTs, MWCNTs), nanofibres et nanocônes/nanodisques, il n'était pas question de tester systématiquement tous les protocoles de fluoration sur chaque produit. Notre démarche consistait à privilégier la fluoration des CNFs considérés comme matériau de référence puis ensuite, sur la base de ces résultats, choisir la méthode selon le nanocarbone. De même, le choix des techniques de caractérisation est orienté par les spécificités du matériau. A titre d'exemple, la microscopie à force atomique est parfaitement adaptée pour les nanodisques alors que la spectroscopie Raman ou la luminescence sont pertinents pour les SWCNTs.

Cette progression se traduira dans l'enchaînement des chapitres sur les CNFs d'abord, puis les CNDs/CNCs et enfin les nanotubes.

Références :

- 1 W. Rüdorff, G. Rüdorff, "Tetrakohlenstoffmonofluorid, eine neue graphit-fluor-verbindung" *Chem. Ber.*, **1947**, 80, 417-23
- 2 R.J. Lagow, N.J. Maraschi, "Fluorination of tetrasulfur tetranitride and hexamethylethane – indication of future of direct fluorination" *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94(24), 8601-3
- 3 O.V. Boltalina, "Fluorination of fullerenes and their derivatives" *J. Fluorine Chem.*, **2000**, 101, 273-8
- 4 R. Taylor, "Why fluorinate fullerenes?" *J. Fluor. Chem.*, **2004**, 125, 359–68
- 5 M. El-Ghozzi, D. Avignant, "Crystal chemistry and magnetic structures of Tb(IV) fluorides" *J. Fluor. Chem.*, **2001**, 107, 229-33
- 6 J.K. Gibson, R.G. Haire, "Thermal decomposition of curium tetrafluoride and terbium tetrafluoride" *J. Solid State Chem.*, **1988**, 73(2), 524-30
- 7 N. S. Chilingarov, J. V. Rau, L. N. Sidorov, L. Bencze, A. Popovic, V. F. Sukhoverkhov, "Atomic fluorine in thermal reactions involving solid TbF₄" *J. Fluor. Chem.*, **2000**, 104, 291-5
- 8 M. Zupan, A. Pollak, "Fluorination with xenon difluoride. Fluorine addition to 1-phenylacetylenes" *J. Org. Chem.*, **1974**, 39(17), 2646-7
- 9 A.P. Kharitonov, R. Taege, G. Ferrier, V.V. Teplyakov, D.A. Syrtsova, G.H. Koops, "Direct fluorination—Useful tool to enhance commercial properties of polymer articles" *J. Fluor. Chem.*, **2005**, 126, 251-63
- 10 E. Unger, M. Liebau, G.S. Duesberg, A.P. Graham, F. Kreupl, R. Seidel, W. Hoenlein "Fluorination of carbon nanotubes with xenon difluoride" *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, 399, 280–3
- 11 D. F. Smith, "Xenon Difluoride" *J. Chem. Phys.*, **1963**, 38, 270
- 12 J.L. Weeks, C. L. Chernick, M.S. Matheson, "Photochemical Preparation of Xenon Difluoride" *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, 84, 4612-3
- 13 D.E. Milligan, D. Sears, "A Synthesis of Xenon Difluoride not Involving Use of Elemental Fluorine" *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85(6), 823-5

- 14 J.G. Malm, H. Selig, J. Jortner, S.A. Rice, "The Chemistry of Xenon" *Chem. Rev.*, **1965**, 65(2), 199-236
- 15 H. Touhara, F. Okino, "Property control of carbon materials by fluorination" *Carbon*, **2000**, 38, 241-267
- 16 F. Chamssedine, M. Dubois, K. Gurin, J. Giraudet, F. Masin, D. A. Ivanov, L. Vidal, R. Yazami, A. Hamwi, "Reactivity of Carbon Nanofibers with Fluorine Gas" *Chem. Mater.*, **2007**, 19 (2), 161-172
- 17 A.M. Panich, "Nuclear magnetic resonance study of fluorine-graphite intercalation compounds and graphite fluorides" *Syn. Mat.*, **1999**, 100, 169-185
- 18 M. Dubois, K. Guérin, J.P. Pinheiro, Z. Fawal, F. Masin, A. Hamwi, "NMR and EPR studies of room temperature highly fluorinated graphite heat-treated under fluorine atmosphere" *Carbon*, **2004**, 42(10), 1931-40
- 19 J. Giraudet, M. Dubois, K. Guérin, C. Delabarre, A. Hamwi, F. Masin, "Solid-State NMR Study of the Post-Fluorination of (C_{2.5}F)_n Fluorine-GIC" *J. Phys. Chem. B*, **2007**, 111(51), 14143-51
- 20 S.R. Hartmann, E.L. Hahn, "Nuclear double resonance in rotating frame" *Phys. Rev.*, **1962**, 128, 2042-2053
- 21 E.O. Stejskal, J. Schaefer, J.S. Waugh, "Magic-angle spinning and polarization transfer in proton-enhanced NMR" *J. Magn. Reson.*, **1977**, 28, 105-112
- 22 B.H. Meier, "Cross polarization under fast magic angle spinning-thermodynamical considerations" *Chem. Phys. Lett.*, **1992**, 188, 201-207
- 23 J. Giraudet, M. Dubois, K. Guérin, C. Delabarre, P. Pirotte, A. Hamwi and F. Masin. "Heteronuclear dipolar recoupling using Hartmann-Hahn cross polarization: A probe for ¹⁹F-¹³C distance determination of fluorinated carbon materials" *Solid State Nucl. Magn. Res.*, **2007**, 31(3), 131-140
- 24 P. Bertani, J. Raya, P. Reinheimer, R. Gougeon, L. Delmotte, J. Hirschinger, "F-19/Si-29 distance determination in fluoride-containing octadecasil by Hartmann-Hahn cross-polarization under fast magic-angle spinning" *J. Solid State Nucl. Magne. Res.*, **1999**, 13, 219-229.
- 25 M. Dubois, HDR « Relation structure – propriétés électroniques de solide : fluorures inorganiques à valence mixe, graphite fluorés, polymères

conducteurs et hybride organique-inorganique », **2005**, Université Blaise Pascal

26 J. Giraudet, M. Dubois, A. Hamwi, W. E. E. Stone, P. Pirotte, F. Masin, “Solid-State NMR (^{19}F and ^{13}C) Study of Graphite Monofluoride $(\text{CF})_n$: ^{19}F Spin–Lattice Magnetic Relaxation and $^{19}\text{F}/^{13}\text{C}$ Distance Determination by Hartmann–Hahn Cross Polarization” *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109 (1), 175-181

Chapitre 3 : Fluoration des nanofibres de carbone

Sommaire : Chapitre 3

I. Les nanofibres de carbone (CNFs).....	- 91 -
II. Réaction de fluoration.....	- 94 -
2.1 Fluoration directe.....	- 94 -
2.2 Fluoration contrôlée par agent fluorant.....	- 95 -
2.2.1 Tétrafluorure de terbium (TbF_4).....	- 95 -
2.2.2 Procédure avec difluorure de xénon.....	- 96 -
2.3 Fluoration assistée.....	- 97 -
2.3.1 Fluoration assistée par irradiation.....	- 97 -
2.3.2 Fluoration assistée sous pression élevée.....	- 97 -
2.3.3 Fluoration assistée par broyage.....	- 98 -
2.4 Résultats.....	- 98 -
III Propriétés structurales des nanofibres de fluorées.....	- 100 -
3.1 Fluoration directe.....	- 101 -
3.1.1 Taux de fluoration.....	- 101 -
3.1.2 DRX.....	- 102 -
3.1.3 Raman.....	- 106 -
3.1.4 MEB et MET.....	- 109 -
3.1.5 RMN du ^{13}C	- 111 -
3.2 Fluoration contrôlée par TbF_4	- 112 -
3.2.1 Taux de fluoration.....	- 113 -
3.2.2 DRX.....	- 113 -
3.2.2 Spectroscopie Raman.....	- 114 -
3.2.3 MEB et MET.....	- 116 -
3.2.4 RMN du ^{13}C	- 118 -
3.3 Conclusion partielle.....	- 119 -
IV. Différents mécanismes de fluoration.....	- 120 -
V. Evolution des défauts structuraux.....	- 124 -
5.1 MAS RMN ^{19}F	- 124 -
5.2 Temps de relaxation spin-réseau (T_1).....	- 128 -
5.3 RPE.....	- 129 -
5.4 Propriétés de surface : effet de centres paramagnétiques externes (oxygène atmosphérique physisorbé).....	- 132 -
5.5 Conclusion de l'étude physicochimique.....	- 140 -
VI. Comparaison avec les autres méthodes de synthèse.....	- 142 -
VII. Tests électrochimiques.....	- 147 -
7.1 Performances électrochimiques des CNFs- FT_F	- 147 -
7.2 Comparaison des performances électrochimiques.....	- 150 -

7.2.1 Décharges galvanostatiques à faible densité de courant.....	151 -
7.2.2 Comportement électrochimique à fort régime de décharge.....	152 -
VIII. Tests tribologiques	154 -
8.1 Propriétés tribologiques des CNFs fluorées obtenues par fluoration directe	155 -
8.2 Propriétés tribologiques des CNFs fluorées par fluoration contrôlée	159 -
8.3 Discussion	160 -
IX. Conclusion	161 -

Les nanofibres seront assimilées à des nanotubes de fort diamètre. Ainsi, la présentation qui suit donnera une présentation générale de ce type de carbone.

I. Les nanofibres de carbone (CNFs)

Il est nécessaire de caractériser le plus finement possible le matériau précurseur car comme nous avons vu au chapitre 2, le taux d'organisation sera un paramètre clé de la fluoration.

Les nanotubes de carbone utilisés sont des nanotubes multiparois produits par MER Corporation, Tucson, Arizona. Ils ont été obtenus par la méthode catalytique à basse température (CVD). Leur diamètre moyen est $140 (\pm 30)$ nm, leur longueur moyenne est estimée à $7 (\pm 2)$ μ m. La pureté du produit est supérieure à 90%. La microscopie électronique à balayage met en évidence les résidus de la méthode CVD en raison de la présence des nanocapsules (Figure 1). La purification, assimilable à un recuit, a été réalisée sous atmosphère d'argon à 1800°C . Aucun autre traitement n'a été appliqué sur les MWCNTs par la suite.

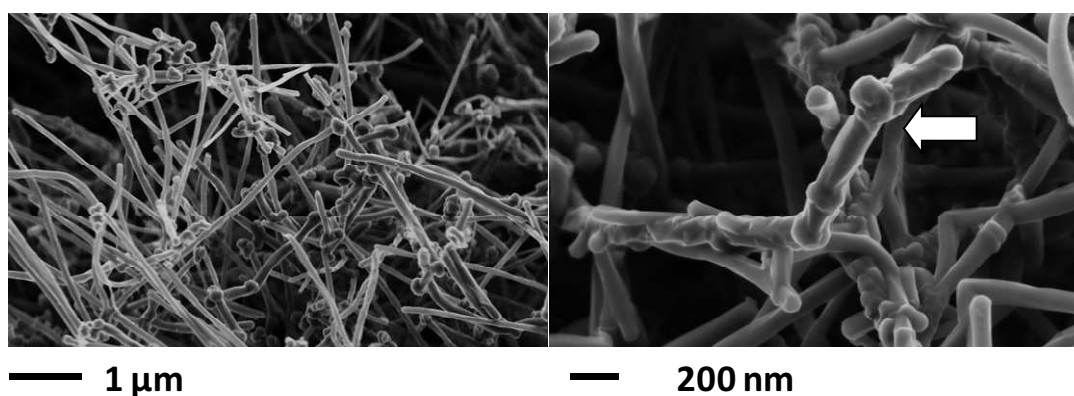


Figure 1 : Différentes vues en MEB des nanofibres CNFs. La flèche pointe une nanocapsule vidée de son catalyseur sous effet de recuit.

Bien que les parois soient clairement identifiées par microscopie électronique à transmission (MET), ces MWCNTs peuvent également être appelés nanofibres de

carbone, car leur canal central est difficilement observable. Ces nanocarbones seront donc notés CNFs dans ce chapitre.

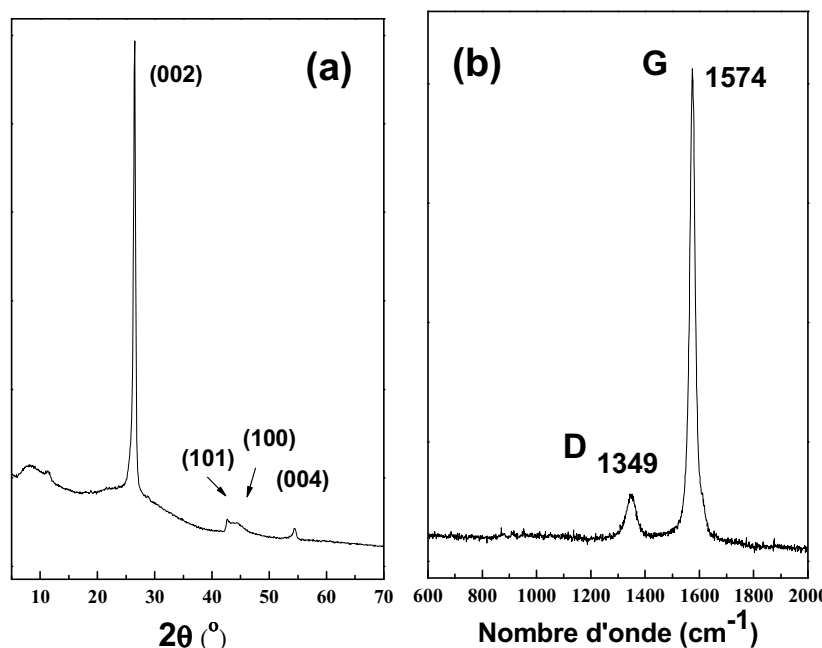


Figure 2 : Diffractogramme X (a) et spectre Raman (b) des CNFs de départ

L'effet du recuit peut être vérifié par la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie Raman. Le diffractogramme des CNFs de départ est similaire à celui des MWCNTs synthétisés à partir de la décharge électrique¹. Comme le montre la Figure 2 (a), le pic le plus intense du diffractogramme se trouve à une position proche de 26° en 2θ attribué au plan (002) du graphite. Cette position reflète une distance interfeuillets de 0,34 nm (Tableau 1). Cette valeur est également en accord avec l'observation faite en microscopie électronique à transmission (MET) (Figure 3). L'imagerie MET donne aussi un diamètre moyen d'environ 150 nm en considérant plusieurs clichés. La largeur à mi-hauteur ($\Delta 2\theta = 0,72^\circ$) du pic (002) en DRX caractérise la longueur de cohérence selon l'axe c , qui est estimée à 11,8 nm par la formule de Scherrer², ainsi que le nombre moyen des couches de carbone (environ 35). L'analyse Raman confirme les résultats de DRX

avec une forte intensité de la bande **G**, liée à la graphitisation, alors la bande de désordre dite **D** présente une très faible intensité ($I_D/I_G \sim 0,03$) (Figure 2 b).

hkl	(002)	(100)	(101)	(004)	(110)
2θ (en °)	26	43	45	54	77
Distance interréticulaire (nm)	0,34	0,21	0,20	0,17	0,12

Tableau 1 : Paramètres structuraux obtenus d'après le diffractogramme des CNFs

	DRX	MET	Raman*
<i>La</i> (nm)			14,6
Distance interréticulaire (nm)	0,34	0,34	
<i>Lc</i> (nm)	11,8		

*la méthode de calcul sera détaillée plus loin dans ce chapitre

Tableau 2 : Paramètres structuraux issus de la DRX, l'imagerie MET et de la spectroscopie Raman

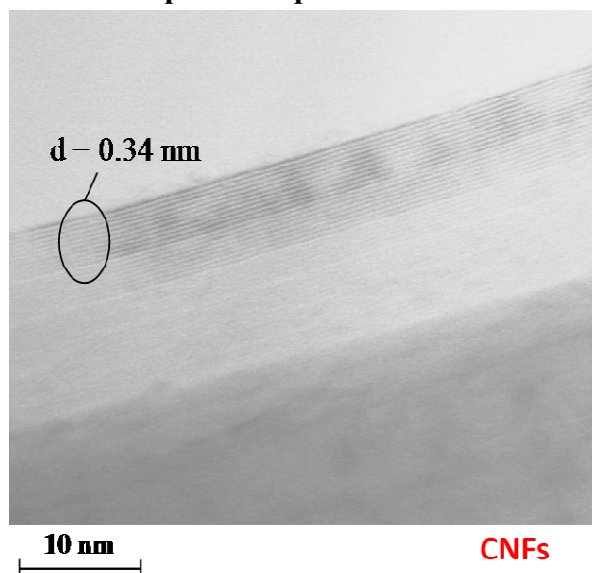


Figure 3 : Image MET des CNFs de départ. La distance interfeuillets est mesurée à 0,34 nm.

La stabilité des CNFs a été évaluée par Analyse ThermoGravimétrique (ATG), soulignant leur degré de graphitisation élevé après l'étape de recuit. Les CNFs sont stables à l'air jusqu'à une température de 600°C avant leur décomposition.

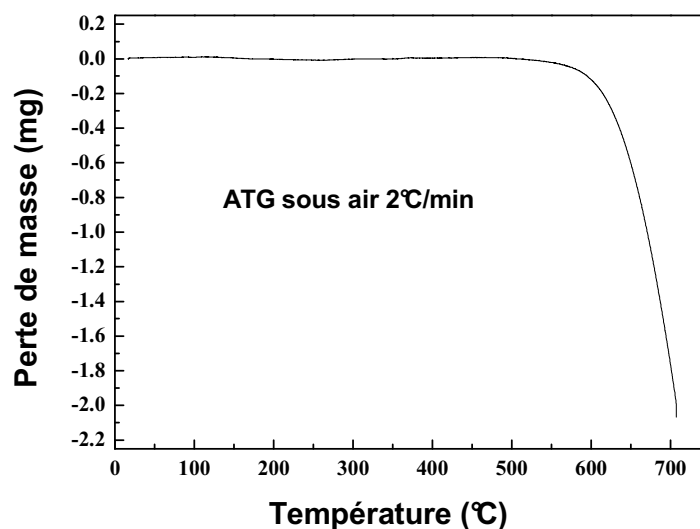


Figure 4 : ATG sous air des CNFs

II. Réaction de fluoration

2.1 Fluoration directe

Les nanofibres de carbone fluorées (notées CNFs- FT_F) sont préparées à partir d'une masse initiale de 200 mg contenue dans une nacelle en alumine, l'ensemble est ensuite placé au centre du réacteur en nickel passivé hermétiquement fermé. Les fluorations ont été effectuées dans un domaine de température allant de 380 à 480°C pendant une durée fixe de 16 heures³. La détermination de la composition chimique des produits fluorés obtenus est faite par les méthodes décrites au chapitre 1. Le Tableau 3 résume les conditions de fluorations à différentes températures et à durée égale, ainsi que leur rapport molaire F/C obtenu par ces deux méthodes.

Echantillons	T_F (°C)	F/C	
		Prise de masse	RMN quantitative
CNF-F380	380	0,04	0,06
CNF-F390	390	0,09	0,09
CNF-F405	405	0,16	0,15

CNF-F420	420	0,31	0,39
CNF-F428	428	0,59	0,59
CNF-F435	435	0,70	0,68
CNF-F450	450	0,74	0,74
CNF-F465	465	0,78	0,86
CNF-F472	472	0,73	0,90
CNF-F480	480	0,70	1,04
CNF-F490	490	Décomposition partielle	---

Tableau 3 : Récapitulatif des taux de fluoration (rapports molaires F/C) obtenus par « prise de masse » et par RMN quantitative des CNFs fluorées par fluoration directe

2.2 Fluoration contrôlée par agent fluorant

2.2.1 Tétrafluorure de terbium (TbF₄)

Les produits fluorés obtenus par la fluoration contrôlée sont notés CNF-TT_F. Les conditions d'expérience étaient similaires à celles de la fluoration directe, c'est-à-dire une durée de 12 heures alors que les températures de réaction ont été choisies de telle sorte que les taux de fluoration obtenus soient sensiblement égaux à ceux de la fluoration directe pour permettre la comparaison. La quantité de CNFs utilisée était de 60 mg pour chaque expérience. La faible quantité par rapport à la fluoration directe s'explique par des contraintes de dimension et d'homogénéité de la température dans le four (une partie de la nacelle était occupée par le TbF₄ solide). La quantité de TbF₄ était calculée selon la masse de CNFs utilisées. Le rapport molaire entre le nombre de mole de CNFs et celui de fluor atomique généré par la décomposition de TbF₄ est fixé selon $\frac{n(C)}{[n(F)]} = 1/1,5$. L'excès de la quantité d'agent fluorant a été préalablement optimisé et s'avère nécessaire pour accroître l'efficacité de la réaction. En effet, il est inévitable qu'une certaine quantité de fluor naissant contribue à la passivation du réacteur. La pureté de l'agent

fluorant est contrôlée par DRX tout comme la conversion totale du TbF_4 en TbF_3 , systématiquement vérifiée après chaque manipulation.

Echantillons	m(C) (mg)	m(TbF_4) (g)	T_F (°C)	F/C	
				Prise de masse	RMN ^{19}F quantitative
CNF-T420	60	1,7615	420	0,12	0,12
CNF-T450	60	1,7615	450	0,56	0,56
CNF-T480	60	1,7615	480	0,65	0,70
CNF-T500	60	1,7615	500	0,91	0,91

Tableau 4 : Récapitulatif du rapport F/C obtenu par « prise de masse » et RMN quantitative des CNFs fluorées par TbF_4 .

Il est à noter que les taux de fluoration obtenus par les deux méthodes d'évaluation restent concordants contrairement à la fluoration directe par F_2 .

2.2.2 Procédure avec le difluorure de xénon

XeF_2 a été également utilisé comme agent fluorant pour la fluoration des CNFs. Compte tenu du degré de graphitisation des CNFs, les conditions expérimentales choisies étaient : 1) l'exposition du mélange CNFs+ XeF_2 à température ambiante pendant une durée de plusieurs semaines ; 2) l'ajout successif du XeF_2 (3 fois), le réacteur étant mis à l'étuve à 180°C pendant un intervalle de 24 heures. Les échantillons obtenus sont notés CNFs- XT_F (Tableau 5). Les quantités de CNFs et XeF_2 étaient 50 mg et d'environ 0,3677

g respectivement, selon un rapport molaire $n(C)/n(F) = 1/1$.

Echantillons	T_F (°C)	Conditions	F/C
CNFs-X25	25	Longue durée de réaction	0,06
CNFs-X180	180	3 ajouts successifs du XeF_2	0,03

Tableau 5 : Fluoration contrôlée par XeF_2 selon deux conditions particulières

Cette méthode de fluoration semble peu efficace ($F/C < 0,1$) traduisant une fluoration de surface. Les taux obtenus sont néanmoins en accord avec le travail d'Unger et *al.*⁴ sur les MWCNTs en présence de XeF_2 sous irradiation ultraviolet durant plusieurs jours ($F/C = 0,04$). L'augmentation de la température de fluoration et l'ajout successif d'agent fluorant ne semblent pas efficaces.

2.3 Fluoration assistée

Avec un objectif exploratoire, des voies alternatives de fluoration ont été testées. Elles sont originales pour la plupart et seront évaluées selon le taux de fluoration atteint.

2.3.1 Fluoration assistée par irradiation

Deux produits fluorés ont été obtenus par la fluoration assistée sous différentes sources d'irradiation (UV et γ). Le réacteur est préalablement rempli d'une atmosphère de F_2 et 60 mg de CNFs, puis placé sous irradiation à température ambiante. Les échantillons sont notés CNFs-UV et CNFs- γ , respectivement. Les taux de fluoration obtenus sont 0,08 et 0,03 pour CNFs-UV et CNFs- γ , respectivement. En absence d'irradiation, aucune prise de masse n'est mesurée pour un blanc constitué de CNFs placées sous F_2 (1 atm.) à température ambiante durant 5 heures.

2.3.2 Fluoration assistée sous pression élevée

Un essai a été réalisé en prenant 50 mg de CNFs. Le réacteur a été spécialement conçu pour supporter les hautes pressions et l'atmosphère réactive. Une pression d'environ 2 atm. de fluor moléculaire a été appliquée initialement dans le réacteur, porté ensuite à 190°C pendant 4,5 heures. La pression, sous l'effet de la température, a augmenté jusqu'à 3,1 atm. L'échantillon est noté CNFs-HP et son taux de fluoration a été estimé à 0,15 par prise de masse.

2.3.3 Fluoration assistée par broyage

Un essai a été réalisé en remplissant la jarre d'un broyeur planétaire de fluor moléculaire à une pression de 1 atm. et 200 mg de CNFs. Une durée de broyage de 20 minutes et une vitesse de rotation de la bille dans le broyeur de 300 tours/min sont appliquées. Pour compenser la consommation de fluor, le processus a été répété 4 fois avec des ajouts successifs de fluor. L'atmosphère créée lors du broyage précédant est remplacée par une atmosphère de fluor par balayage de ce gaz durant une dizaine de minutes. La durée totale de cet essai est donc de 80 minutes. L'échantillon est noté CNFs-BF₂. Après 4 ajouts successifs, le taux de fluoration obtenu est de 0,31. Des CNFs fluorées de référence, préalablement préparées par fluoration directe ($F/C = 0,47$), ont aussi été broyées sous argon selon des conditions similaires de vitesse de broyage et de durée (noté CNFs-BAr).

2.4 Résultats

Le Tableau 6 résume les conditions opératoires ainsi que le taux de fluoration pour l'ensemble des échantillons présentés dans ce chapitre. Une sélection d'échantillons issus de la fluoration directe est également reportée en considérant les taux de fluoration obtenus par fluoration contrôlée avec TbF₄ qui représente notre méthode de référence et bénéficie des investigations structurales les plus avancées.

La méthode classique de la fluoration directe utilise le fluor moléculaire alors que la plupart des méthodes nouvelles font intervenir du fluor atomique issu de la décomposition d'un agent fluorant ou de la dissociation de F₂. Nous allons maintenant détailler les différentes propriétés structurales des CNFs fluorées en commençant par la comparaison des fluorations directe et contrôlée par TbF₄, notre méthode alternative de référence. L'ensemble des méthodes seront ensuite comparées en restant qualitatif.

Processus	Espèce mise en jeu	Température de fluoration (°C)	Durée (heures)	Taux de fluoration (F/C)	Notation
F ₂ (1 atm.)	F ₂	390	16	0,08	CNFs-F390
F ₂ (1 atm.)	F ₂	420	16	0,15	CNFs-F420
F ₂ (1 atm.)	F ₂	428	16	0,59	CNFs-F428
F ₂ (1 atm.)	F ₂	435	16	0,68	CNFs-F435
TbF ₄	F [•]	420	12	0,12	CNFs-T420
TbF ₄	F [•]	450	12	0,56	CNFs-T450
TbF ₄	F [•]	480	12	0,70	CNFs-T480
XeF ₂	F [•]	Température ambiante	72	0,06	CNFs-X25
F ₂ + UV irradiation	F [•]	Température ambiante	5	0,08	CNFs-UV
F ₂ + γ irradiation	F [•]	Température ambiante	5	0,03	CNFs- γ
F ₂ (3,1 atm.)	F ₂	190	4,5	0,15	CNFs-HP
Broyage sous F ₂	F ₂	Température ambiante	1	0,30	CNFs-BF ₂
Broyage sous Ar	--	Température ambiante	1	0,47	CNFs-BAr

Tableau 6 : Tableau récapitulatif des conditions de fluoration, du taux de fluoration et des notations adoptées pour l'ensemble des échantillons obtenus par différentes méthodes de synthèse

La nature des espèces réactives mises en jeu reste à ce stade hypothétique. La littérature donne néanmoins des indications sur ces espèces, en particulier, les travaux de Chilingarov concernant TbF₄⁵. Les hypothèses reprises dans le Tableau 6 restent à être validées par une caractérisation physicochimique des composés fluorés car nous ne

disposons pas au laboratoire de moyens d'investigations pour trancher entre fluor atomique ou moléculaire. L'équilibre $2F^{\bullet} \xrightleftharpoons[2]{1} F_2$ s'établit lorsque des agents fluorants sont employés. La supposée plus forte réactivité de F^{\bullet} par rapport au fluor moléculaire au contact du carbone déplace l'équilibre dans le sens (2) lors de la consommation de F^{\bullet} .

Il faut ici différencier les méthodes qui mettent en contact directement l'agent fluorant avec le carbone, XeF_2 par exemple, de celles où celui-ci est séparé du matériau à fluorer (TbF_4). La probabilité de recombinaison en F_2 est faible pour XeF_2 puisque le fluor atomique naissant est au contact du carbone et réagit instantanément avant de se recombinaison.

Le conditionnel doit être pour l'instant employé pour TbF_4 mais l'existence de mécanismes différents de fluoration par les méthodes directe et contrôlée constituera une preuve indirecte de la nature différente des espèces réactives. La prochaine section traite de ces mécanismes de fluoration sous l'angle des caractéristiques structurales.

III Propriétés structurales des nanofibres de fluorées

Les propriétés structurales sont des paramètres incontournables pour comprendre les différents mécanismes de fluoration. Les caractérisations des produits obtenus par ces deux méthodes sont concentrées sur les aspects physico-chimiques : d'un côté avec les techniques sondant l'ordre à longue distance telles que la DRX, ou l'ordre local (Spectroscopies Raman et Infrarouge, la RMN, la RPE). Le caractère nanométrique des objets oblige aussi à considérer les microscopies électroniques, à balayage ou à transmission (MEB et MET voir Annexe 2-VI). Des tests électrochimiques complémentaires ont également été réalisés afin de mieux comprendre les

caractéristiques structurales des matériaux fluorés. C'est une voie à la fois dédiée à l'application, mais aussi considérée comme une sonde locale des matériaux, sensible aux défauts structuraux, à l'homogénéité de la fluoration comme à la nature de la liaison C-F. Les matériaux issus de la fluoration directe et contrôlée seront présentés successivement avant de croiser les informations.

3.1 Fluoration directe

3.1.1 Taux de fluoration

Le taux de fluoration (également appelé rapport F/C) évolue non linéairement lorsque la température de réaction augmente. En effet, quand la température de fluoration est inférieure ou égale à 405°C, la fixation des atomes de fluor est localisée à la surface des CNFs. Elle pénètre progressivement à l'intérieur des nanofibres quand la température de réaction augmente. Le taux atteint un maximum de 0,78 déterminé par prise de masse. La fluoration progresse mais s'accompagne d'une décomposition partielle du carbone en formant des groupes volatiles tels que CF₄ et C₂F₆. Cette décomposition se traduit par l'écart entre les taux de fluoration déterminés par les deux méthodes d'évaluation, la prise de masse étant sous-estimée du fait de la perte de masse liée au dégagement de CF₄, C₂F₆. La RMN quantitative en revanche s'approche du taux de fluoration réel.

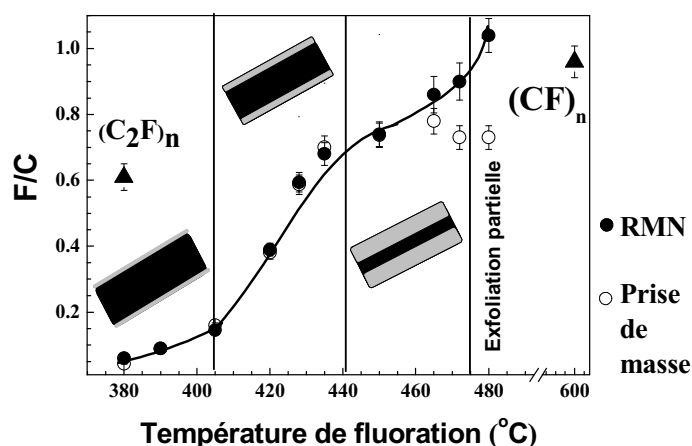


Figure 5 : L'évolution de taux de fluoration déterminé par prise de masse (○) et RMN (●). Les phases $(C_2F)_n$ et $(CF)_n$ (▲) sont obtenues à partir du graphite

3.1.2 DRX

Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des différents échantillons (Figure 6) souligne l'effet de la fluoration par la conversion progressive de la structure graphitique en une phase fluorée en fonction de la température de réaction.

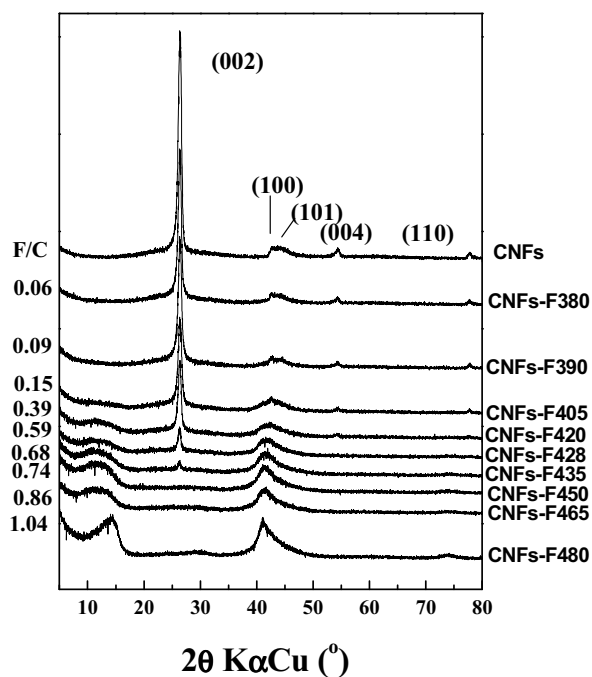


Figure 6 : Diagramme de diffraction de rayons X des CNFs fluorées par F_2 en fonction de la température

Plusieurs domaines de température peuvent être différenciés :

- en dessous de 405°C, la structure des nanofibres reste quasiment inchangée selon la DRX, les phénomènes étant localisés en surface des fibres.

- Entre 405°C et 420°C, une nouvelle phase apparaît se traduisant par l'apparition des pics centrés à 12° et 41,5° en valeurs de 2θ . Ces deux positions correspondent respectivement aux plans réticulaires (001) et (100) d'une matrice fluorographite dans un système hexagonal. Néanmoins, ces pics sont présents sous forme d'un épaulement ce qui signifie un faible taux de fluoration en accord avec les données du Tableau 3. Cette phase coexiste avec les CNFs de départ dont les pics caractéristiques persistent. L'intensité de la raie (002) diminue cependant progressivement quand la température de la fluoration augmente indiquant la pénétration du fluor vers le cœur des CNFs.

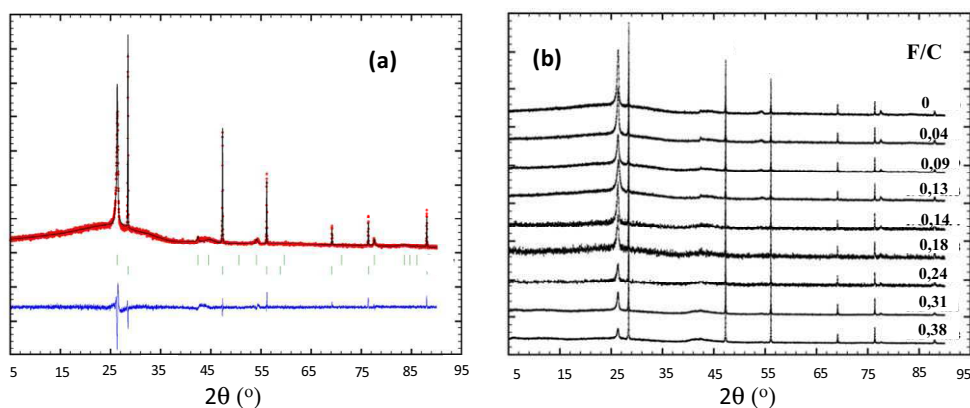
- entre 435°C et 450°C, la partie graphitique organisée du matériau de départ a pratiquement disparu, seules les raies des nanofibres fluorées sont présentes. La distance interfeuillet d présente dans cette nouvelle phase est égale à 0,73 nm (calculée à partir de la raie à $2\theta = 12^\circ$). Cette valeur de distance se rapproche davantage de celle de la phase $(C_2F)_n$ ($d = 0,81$ nm) que celle de $(CF)_n$ ($d = 0,60$ nm)⁶, mais un mélange des deux phases peut être envisagé.

- quand la température atteint 480°C, seule la phase $(CF)_n$ est formée avec une distance interfeuillet de 0,60 nm.

L'analyse structurale décrite ici reste superficielle. Nous avons quantifié la persistance de la phase graphitique pour des taux de fluoration faibles. Pour cela, des affinements Rietveld ont été réalisés sur des enregistrements longs des diffractogrammes. Pour extraire des informations quantitatives, une référence de silicium (Si) en poudre a

été mélangée à 20% en masse au produit étudié. Le taux de fluoration peut alors être déduit dans un domaine où la RMN est moyennement précise ($0 \leq F/C \leq 0,38$). Afin de conforter cette méthode, des échantillons supplémentaires ont été spécialement synthétisés (Figure 7).

Par la méthode de Rietveld, des concentrations arbitraires sont testées en simulant le diffractogramme que l'on obtiendrait en utilisant la théorie de la diffraction. Ensuite, les concentrations sont ajustées afin de rapprocher les diffractogrammes simulé et mesuré par la méthode des moindres carrés. La méthode de Rietveld est généralement une méthode sans étalon, mais elle nécessite d'acquérir un diffractogramme sur une grande plage angulaire et avec une bonne précision, donc grâce à un enregistrement long. Nos échantillons étant constitués de phases graphitique et fluorée en concentrations variables, l'étalon interne de silicium permet de remonter aux pourcentages après détermination par Rietveld de la quantité de graphite.



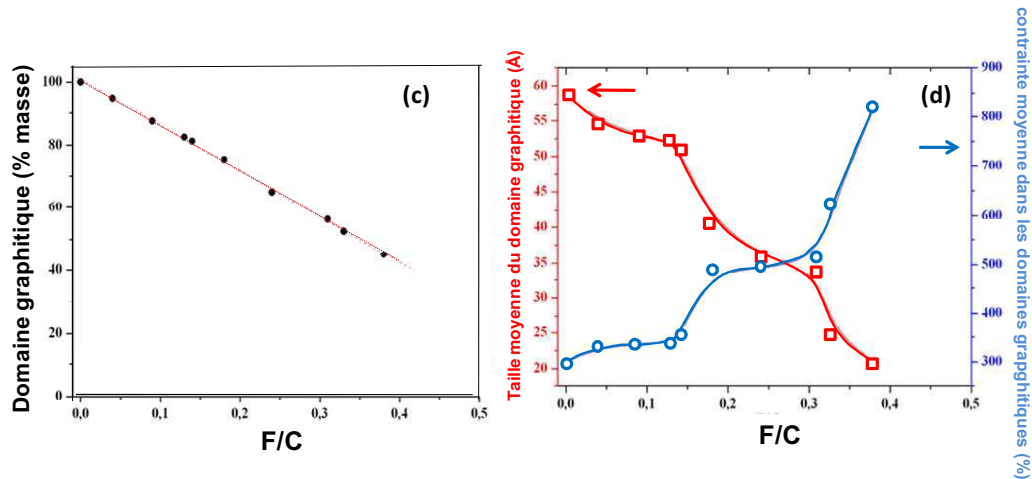


Figure 7 : Affinement Rietveld : (a) diffractogramme expérimental (noir) et simulé (rouge) des CNFs fluorées, leurs différences (bleu) et les positions des pics de Bragg (vert) pour la phase graphitique (80% en masse) et de silicium (20%) ; (b) diffractogrammes des CNFs fluorées ; (c) pourcentage en masse des domaines graphitiques extrait des affinements Rietveld ; (d) analyse micro structurale.

Selon la Figure 7 c, les pourcentages en masse des domaines graphitiques, extraits des affinements, sont bien corrélés aux taux de fluoration, validant ainsi la méthode. Au fur et à mesure que la fluoration progresse, la taille moyenne des domaines graphitiques décroît assez régulièrement, passant de 5,8 nm initialement à 2 nm pour une composition $CF_{0,38}$ (Figure 7 d). Comme les domaines graphitiques sont comprimés par la phase fluorée en formation, les distances interréticulaires varient, entraînant une modification de la position des pics. En mesurant ces déplacements, on peut en déduire la déformation de la maille, et donc, à partir des coefficients élastiques, la contrainte résiduelle moyenne dans les zones graphitiques. La diminution progressive de ses dimensions s'accompagne de contraintes moyennes croissantes dans les domaines graphitiques. Ces données sont représentatives de l'initiation du processus de fluoration ($0 < F/C < 0,38$), qui se déroule de la surface vers le cœur sans variation brutale des paramètres cristallographiques.

Cette étude structurale nous a permis, dans un premier temps, de connaître les températures de fluoration où se produisent des changements structuraux notables. La phase de type $(C_2F)_n$ semble constituer un intermédiaire de réaction avant une fluoration complète formant la phase la plus riche, à savoir $(CF)_n$. Cette étude orientera plus tard le choix des températures de réaction pour la fluoration contrôlée par agent fluorant.

Pour les matériaux carbonés, la spectroscopie Raman s'avère complémentaire de la DRX en sondant davantage la surface. Des informations structurales telles qu'une longueur de cohérence dans le plan graphitique peuvent être extraites.

3.1.3 Raman

Il faut tout d'abord noter, qu'en Figure 8, le spectre des échantillons CNFs-F472 et CNFs-F480 ne sont pas présentés à cause de la forte fluorescence due aux taux élevés de fluoration. Cette série de spectres présente deux bandes de vibration :

- La bande à 1345 cm^{-1} , attribuée au mode de vibration **D**. Cette bande **D** apparaît lors de l'introduction de désordre dans un réseau graphitique. Elle traduit, d'une part, la présence de défauts dans le réseau graphène des parois des fibres, et d'autre part, la présence d'impuretés carbonées moins structurées que les CNFs (regroupées sous le terme de « carbone amorphe »).
- La bande **G** est située à 1570 cm^{-1} . Cette bande signifie la graphitisation du matériau carboné. Elle est également appelée modes tangentiels, où les carbones en hybridation sp^2 vibrent parallèlement à l'axe du nanotube.

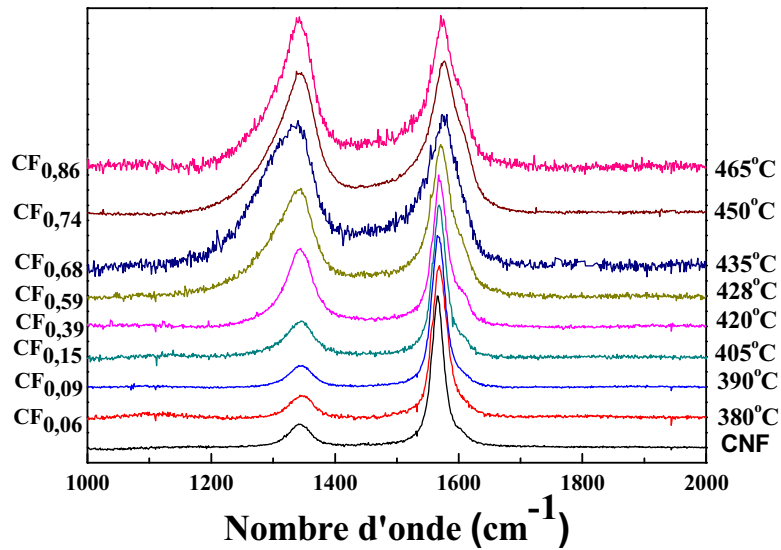


Figure 8 : Spectres de diffusion Raman des CNFs de départ et des CNFs fluorées par F_2 en fonction de la température

L'intensité de la bande **D** croît avec la quantité de défauts présents dans le réseau graphitique. Or l'établissement d'une liaison covalente entre un carbone de ce réseau et un fluor peut être considéré comme un défaut, la diffusion Raman ne ciblant que le réseau carboné. L'augmentation du taux de fluoration conduit à un accroissement de la bande **D** comme observée en Figure 8. La fluoration peut aussi induire un élargissement de la bande des modes tangentiels (bande **G**), ainsi que leur déplacement vers les hautes fréquences.

L'évolution du rapport I_D/I_G reflète le taux du désordre du matériau. Pour T_F comprise entre 380°C à 405°C, I_D/I_G reste inchangé, la fluoration est surfacique avec un taux faible (Tableau 7). Au-delà de 405°C, la fluoration accentue le désordre dans le matériau conduisant à une augmentation du rapport. Enfin, ce rapport permet de remonter à la valeur moyenne de la longueur de cohérence des plans graphitiques notée L_a , paramètre important pour la quantification du désordre. Le calcul est basé sur la relation de Tuinstra et Koenig⁷ :

$$I_D / I_G = \frac{C(\lambda)}{L_a} \quad (1)$$

où $C(\lambda)$ est un paramètre lié à la longueur d'onde d'excitation : $C(\lambda) \approx C_0 + \lambda C_1$

avec, pour $400 \leq \lambda \leq 700$ nm, $C_0 = -12,6$ nm et $C_1 = 0,033$ nm.

Echantillons	I_D/I_G	L_a (nm)
CNFs-F380	0,30	15
CNFs-F390	0,29	15
CNFs-F405	0,26	17
CNFs-F420	0,78	5,6
CNFs-F428	0,89	4,9
CNFs-F435	1,02	4,3
CNFs-F450	1,12	3,9
CNFs-F465	0,90	7,9
CNFs-F472	Fluorescence	--
CNFs-F480	Fluorescence	--

Tableau 7 : Rapport I_D/I_G et longueur de cohérence dans le plan a extraits des spectres Raman des CNFs fluorées par F_2

Il paraît surprenant en première lecture que L_a augmente initialement quand le taux de fluoration augmente. Compte tenu du très faible rapport F/C, la fluoration peut être considérée dans un premier temps comme un « nettoyage » de surface ; les défauts de type « carbone amorphe » sont éliminés par cet étape de fluoration à basse température, ce qui conduit à une augmentation provisoire de la longueur de cohérence L_a . Cette valeur diminue ensuite significativement dès 420°C (Tableau 7) en accord avec la diffraction X.

Les analyses en DRX et Raman convergent vers une conversion progressive de la structure des nanofibres selon les axes cristallographiques a et c en une phase fluorée moins organisée. A haute température de fluoration, l'accommodation des atomes de fluor dans la matrice carbonée nécessite une expansion volumique. Celle-ci peut être aisément absorbée dans une structure planaire telle que le graphite. Dans la structure

tubulaire des nanofibres, cette expansion est entravée ce qui se traduit par des températures de fluoration plus élevée. Pour illustrer cela, nous pouvons rappeler qu'un graphite UF_4 de granulométrie 6 μm présente un taux de fluoration F/C de 0,51 à 350°C (CNFs-F380 présente un F/C de 0,04). L'utilisation de la DRX ou de la diffusion Raman, ne permettent pas de répondre à la question suivante :

Jusqu'à quel taux de fluoration, les nanofibres peuvent accepter l'expansion volumique liée à la fluoration ? L'analyse de la morphologie par microscopie électronique apportera des éléments de réponses.

3.1.4 MEB et MET

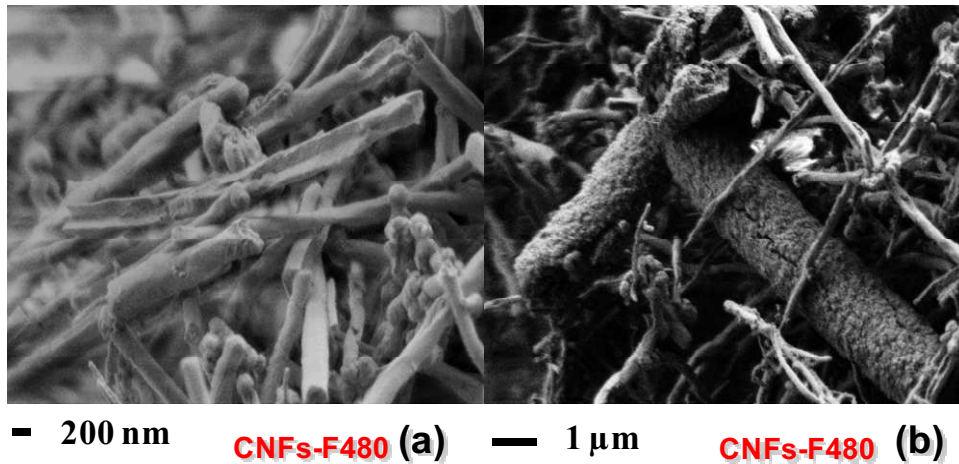


Figure 9 : Images MEB des CNFs-F480 (a), (b) pour deux agrandissements.

Les échantillons les plus significatifs ont été analysés. Les clichés MEB de l'échantillon CNFs-F480 (Figure 9 a) montrent qu'à cette température de fluoration, la structure tubulaire n'est plus conservée. La fluoration entraîne une ouverture des couches fluorocarbonées. Ce gonflement résulte de l'insertion du fluor et du changement d'hybridation du carbone qui passe de sp^2 à sp^3 . Le gonflement se propage sur l'ensemble des tubes avec souvent des craquelures et une exfoliation partielle des fibres (a et b). La fluoration n'est à ce stade plus surfacique mais totalement volumique (b).

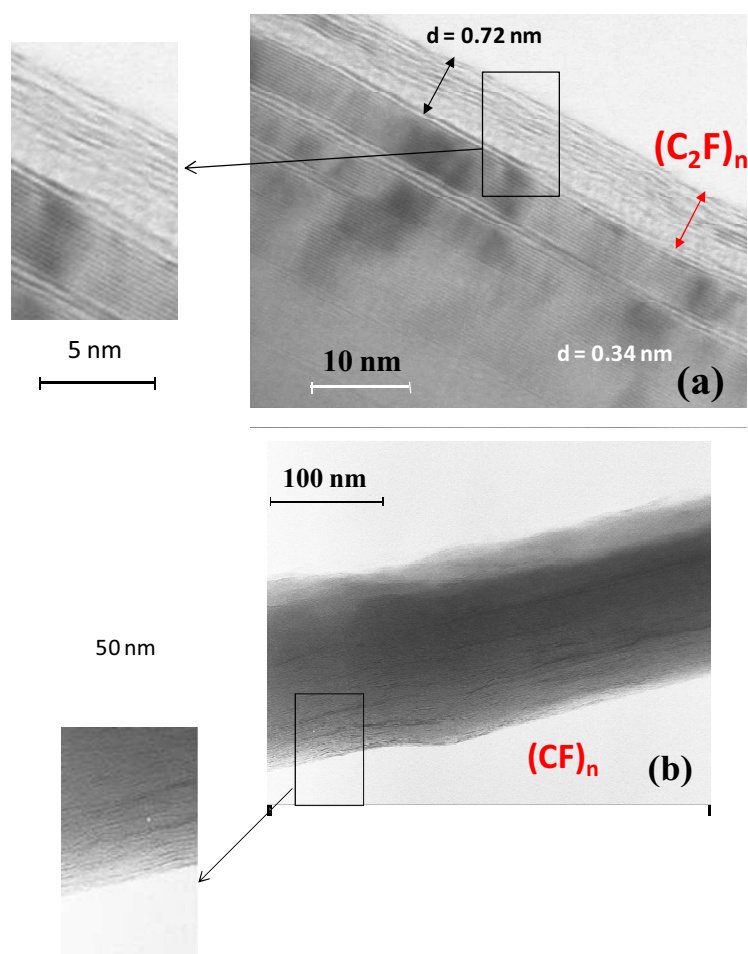


Figure 10 : Images MET de CNFs-F420 (a) et CNFs-F480 (b). L'attribution structurale des zones fluorées est extraite des données de DRX.

L'observation en MET confirme que, due à cette insertion du fluor entre les plans de graphène, le diamètre moyen des CNFs augmente : il passe de 150 nm avant la fluoration à 160 nm après traitement par le fluor à 420°C (CNFs-F420) et à 180 nm dans le cas de CNFs-F480. La distance interfeuillet évolue de 0,34 à 0,72 nm après fluoration à 420°C. Deux organisations différentes peuvent d'ailleurs être observées, l'une à la périphérie de la fibre avec des plans déformés, représentant la partie fluorée, et une autre sous jacente avec des plans graphités n'ayant pas réagi avec le fluor. En revanche, l'échantillon CNFs-F480 présente une dégradation de la structure lamellaire initiale (Figure 10 b). L'observation en microscopies MEB et MET confirme la détérioration de la structure tubulaire des CNFs vue par DRX et Raman à cause de l'accommodation du fluor à haute température. Cette dégradation s'apparente à une exfoliation partielle. Si la

température est augmentée au-delà de 480°C, l'exfoliation macroscopique est observée par l'aspect de la poudre recueillie après synthèse. Elle est alors très peu dense et extrêmement pulvérulente.

3.1.5 RMN du ^{13}C

La Résonance Magnétique Nucléaire est une technique particulièrement bien adaptée pour l'étude des composés carbonés fluorés. La force des interactions entre les atomes de fluor et de carbone renseigne sur la nature de liaison C-F et donc, indirectement, sur l'état d'hybridation des atomes de carbone.

L'analyse par diffraction des rayons X a suggéré la modification progressive de la structure carbonée initiale. Cette hypothèse est également confirmée par la RMN du ^{13}C en considérant la diminution progressive de la résonance centrée à 120 ppm/TMS (Figure 11). Un tel déplacement chimique est très proche de celui du graphite. L'échantillon CNFs-F380 diffère des autres échantillons par la présence de la seule résonance à 120 ppm, concordante avec son faible taux de fluoration (seule une petite partie des atomes de carbone est liée avec le fluor). A $T_F = 405^\circ\text{C}$, ce pic devient asymétrique et lorsque F/C atteint 0,31, deux résonances bien définies sont apparues, une à 42 ppm, et l'autre à 85 ppm. Ces deux pics relèvent la présence d'atomes de carbone présentant une hybridation sp^3 . Le pic à 85 ppm est attribué à des atomes de carbone liés de façon covalente avec les atomes de fluor⁸⁻¹⁰. Le deuxième pic à 42 ppm est lié à la présence d'atomes de carbone en hybridation sp^3 non fluorés c'est-à-dire que les atomes de carbone sont liés exclusivement avec d'autres carbones. Cette attribution, proposée par Wilkie et *al.*¹¹ pour $(\text{C}_x\text{F})_n$ ($x > 1$), est caractéristique de la présence de phase $(\text{C}_2\text{F})_n$ dans le fluorocarbonate.

En accord avec les données de DRX, la présence d'une phase intermédiaire de type $(C_2F)_n$ est mise en évidence par RMN ^{13}C . Sa proportion diminue aux températures de fluoration élevées puisque son intensité relative diminue par rapport au pic lié aux liaisons C-F covalentes (84-88 ppm).

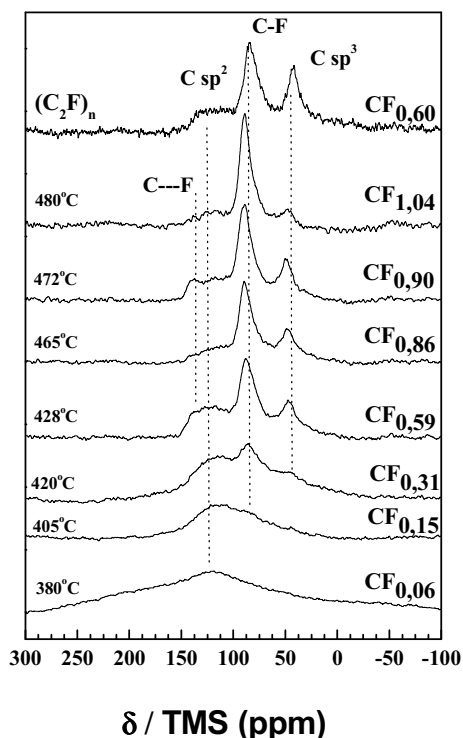


Figure 11 : Spectres RMN ^{13}C (10 kHz) des échantillons obtenus par fluoration directe des CNFs fluorées ; le spectre d'un graphite fluoré de type structural $(C_2F)_n$ est ajouté pour comparaison.

3.2 Fluoration contrôlée par TbF_4

L'étude préliminaire des CNFs fluorés par fluoration directe nous a permis de déterminer la température de réaction nécessaire pour le procédé contrôlé. Quatre températures ont donc été choisies, à savoir 420, 450, 480 et 500°C.

3.2.1 Taux de fluoration

Le rapport F/C, déterminé par prise de masse et RMN (Tableau 3 et Figure 12), augmente de façon régulière avec la température de fluoration. Par comparaison avec la fluoration directe, une meilleure cohérence des deux méthodes d'évaluation est constatée quelle que soit la température de fluoration. Un tel accord est une preuve indirecte de l'homogénéité des produits obtenus par cette synthèse et de la limitation du phénomène de décomposition.

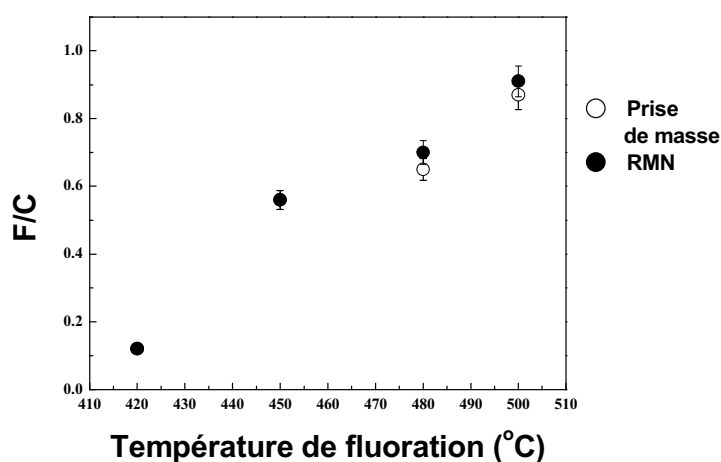


Figure 12 : Evolution des taux de fluoration déterminés par prise de masse (○) et par RMN (●).

3.2.2 DRX

La progression du processus de fluoration se traduit par la diminution de l'intensité du pic à $26,4^\circ$ (002) des CNFs de départ en accord avec le taux de fluoration obtenu. A l'exception des CNFs-T420 présentant un faible taux de fluoration, le processus étant considéré comme une fluoration de surface, une nouvelle phase apparaît avec la présence de deux nouveaux pics à $14,8^\circ$ et $40,9^\circ$ en 2θ . Ces deux pics sont respectivement attribués aux plans (001) et (100) dans une matrice fluorocarbonée. La distance interfeuillet ainsi déduite est de 0,60 nm ($2\theta = 14,8^\circ$), caractéristique de la phase

(CF)_n présente dans un système hexagonal de graphite fluoré. Cette phase coexiste avec la phase graphitique jusqu'à une température de réaction de 480°C.

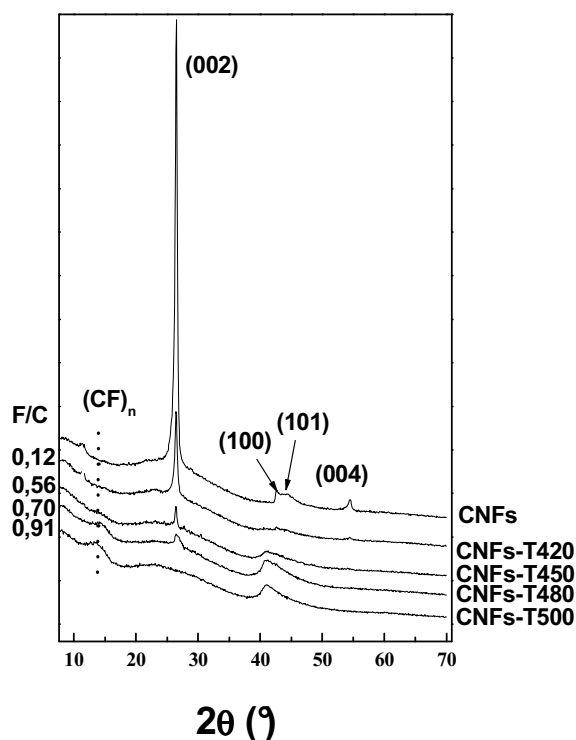


Figure 13 : Diagrammes DRX des CNFs de départ et fluorés par fluoration contrôlée avec TbF₄.

3.2.2 Spectroscopie Raman

Aucune fluorescence n'a été mesurée y compris à haute température de fluoration (Figure 14). L'intensité de la bande **D** augmente quand la température de réaction augmente tandis que la bande **G** décroît comme dans le cas de la fluoration directe. Cette évolution des bandes traduit une désorganisation de la structure initiale des CNFs graphitisées due à l'incorporation de fluor dans la matrice et la transformation structurale correspondante.

Le Tableau 8 résume l'évolution de I_D/I_G et de la longueur de cohérence selon l'axe *a* des nanofibres de carbone fluorées par TbF₄. L'augmentation du rapport indique la perturbation des parties carbonées des CNFs par les atomes de fluor. La spectroscopie

Raman sonde la partie carbonée d'un matériau, l'introduction de fluor perturbe le mode de vibration de la matrice carbonée et contribue au mode de vibration à 1350 cm^{-1} . Plus le rapport F/C est important, plus I_D/I_G est élevée. Lorsque le taux de fluoration est supérieur ou égale à 0,7, le système peut être décrit comme une phase fluorocarbonée majoritaire, de structure $(CF)_n$, dans laquelle des zones graphitisées persistent et sont uniformément distribuées dans le volume. La diffusion Raman sonde ces zones non-fluorées et les valeurs de I_D/I_G tendent vers un maximum, proche de 1,6. Par conséquent, la longueur de cohérence L_a diminue en accord avec les taux de fluoration, confirmant ainsi la conversion du matériau.

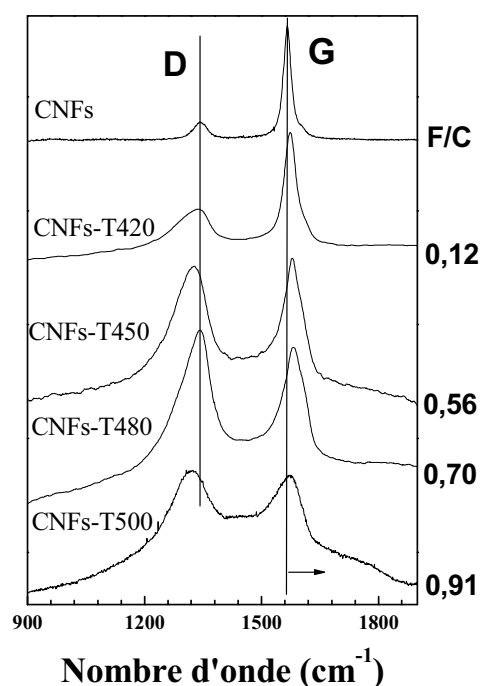


Figure 14 : Spectres de diffusion Raman des CNFs de départ et des CNFs fluorées par TbF_4 en fonction de la température de fluoration.

Echantillons	I_D/I_G	L_a (nm)
CNFs-T420	0,87	5,0
CNFs-T450	1,54	2,8
CNFs-T480	1,61	2,7
CNFs-T500	1,64	2,7

Tableau 8 : Rapport I_D/I_G et longueur de cohérence L_a extraites des données Raman sur les CNFs fluorées par TbF_4

3.2.3 MEB et MET

Les images MEB (Figure 15) révèlent que la structure tubulaire des CNFs est conservée (a). La fluoration contrôlée, comme directe, influe sur la longueur des fibres en la réduisant significativement. Selon les images MEB des CNFs de départ (Figure 1) montrant des microcapsules vidées de son catalyseur sous l'effet de recuit, la cassure peut se produire sans doute dans ces zones de gonflement. Un accroissement des diamètres des CNFs fluorées est également visible (b) en raison de l'incorporation des atomes de fluor dans la matrice carbonée.

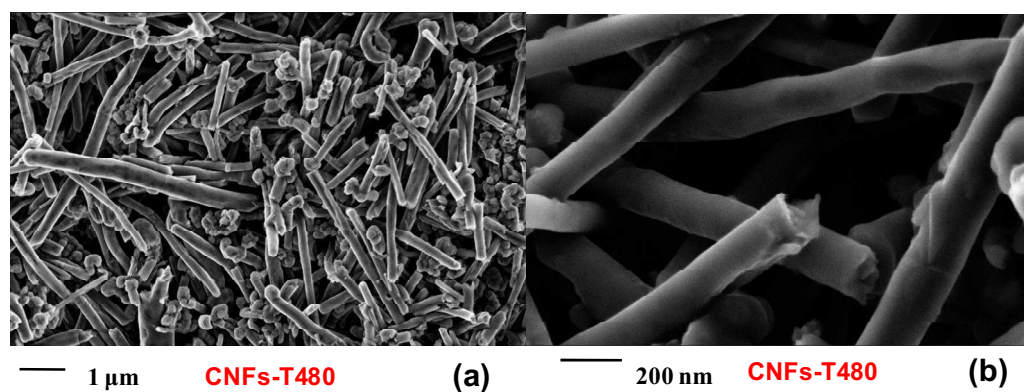


Figure 15 : Images MEB des CNFs-T480 (a) et (b) à différentes échelles

Les clichés MET des CNFs fluorées par TbF_4 concordent avec l'observation par MEB. En effet, les images MET (c) et (d) des CNFs-T480 soulignent que la structure est maintenue après la fluoration à température élevée. La distance interfeuillet mesurée entre les plans déformés des parties fluorées est de l'ordre de 0,60 nm, typique de la phase $(CF)_n$, en accord avec les analyses DRX. L'accommodation des atomes de fluor entre les plans de graphène procède de façon homogène dans tout le volume des nanofibres. Néanmoins, la structure lamellaire de la partie carbonée est conservée. Quand la température de fluoration est faible (CNFs-T420), les plans déformés sont principalement localisés à la surface des nanofibres (b). Le cœur graphitique reste

inchangé. Les images MET soulignent également que la longueur des nanofibres est réduite quand la température de réaction est élevée (480°C) (c).

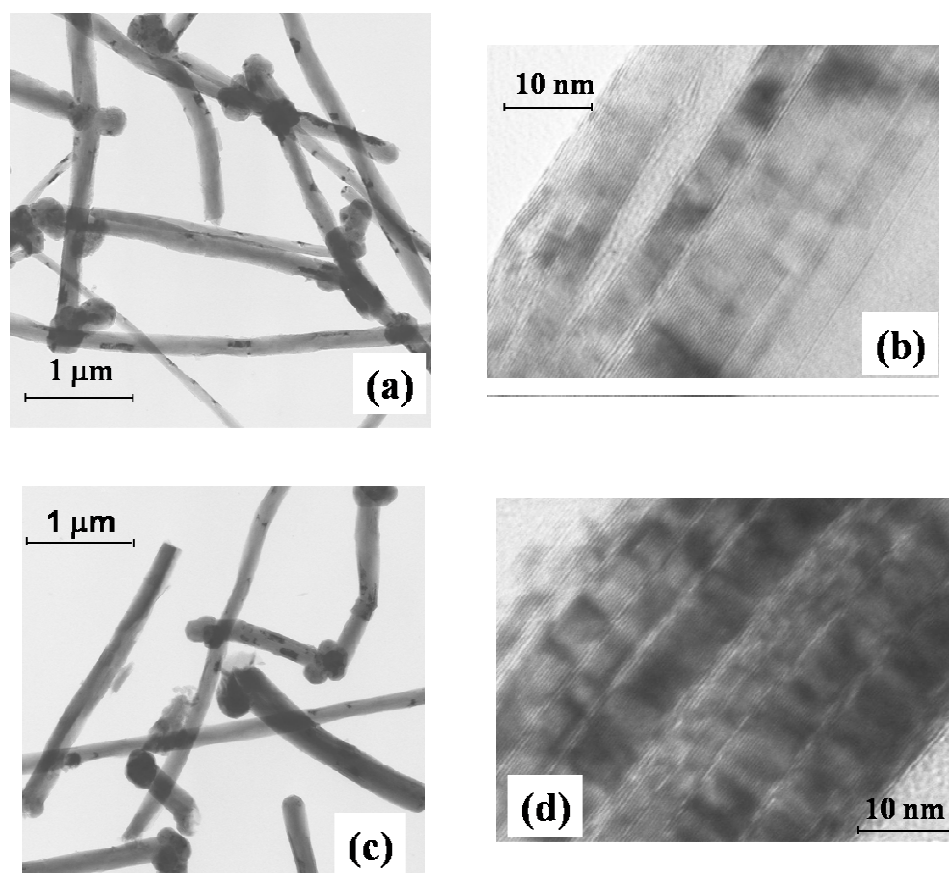


Figure 16 : Images MET des CNFs-T420 (a) et (b), CNFs-T480 (c) et (d)

Le gonflement des fibres après fluoration a été mis en évidence par le diamètre moyen des nanofibres fluorées, évalué en prenant en compte un minimum de 40 mesures sur les images MET. Ce diamètre passe d'une valeur moyenne de 150 nm pour les CNFs de départ, à 153, 184 et 225 nm pour les températures de fluoration de 420, 480 et 500°C respectivement. La valeur de diamètre maximale obtenue, confirme la présence d'un cœur de fibre non fluoré.

3.2.4 RMN du ^{13}C

La partie carbonée peut également être sondée par RMN du ^{13}C (Figure 17). Le seul pic large ($\delta = 115$ ppm/TMS) des CNFs et CNFs-T420 est caractéristique des carbones hybridés sp^2 , dans les zones graphitiques des CNFs. Le spectre devient asymétrique quand la température de fluoration augmente en raison de l'apparition d'un pic localisé à 88 ppm, attribué à la forte interaction entre les atomes de carbone et fluor impliqués dans une liaison C-F covalente. Les domaines graphitiques se maintiennent jusqu'à 500°C . Une autre contribution est observée vers 140 ppm. Elle fût observée dans les graphites fluorés préparés à température ambiante selon une méthode catalytique (mélange réactif de $\text{HF(g)}/\text{F}_2(\text{g})/\text{MF}_n$ où MF_n est un fluorure volatil comme IF_5 , BF_3 ¹²). La valeur plus élevée du déplacement chimique ($\delta = 140$ ppm) s'explique par une hyperconjugaison des carbones hybridés sp^2 et non fluorés avec une liaison C-F covalente voisine. Par réciprocité, la covalence de la liaison C-F est affaiblie par comparaison avec la zone totalement fluorée.

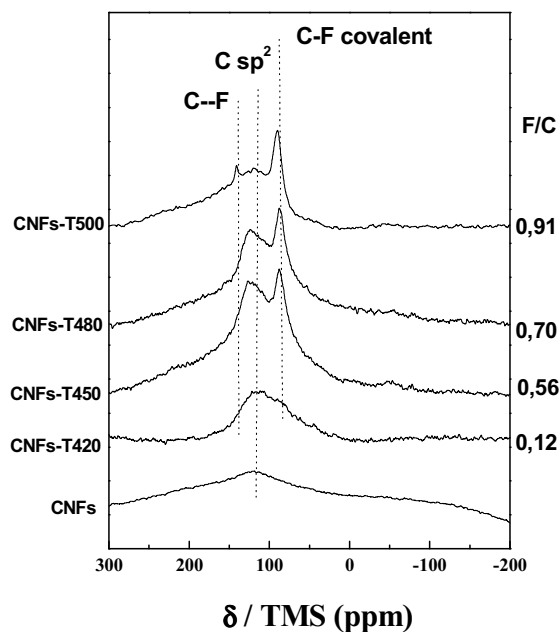


Figure 17 : Spectres RMN ^{13}C (10 kHz) des CNFs et des échantillons obtenus par fluoration contrôlée

La conversion de la partie carbonée peut être évaluée par le rapport de la surface intégrée des pics liés aux carbones sp^2 ($S(Csp^2)$), ou celle des carbones sp^2 en interaction faible avec les atomes de fluor ($S(C-F)$) et à celles des liaisons C-F ($S(C-F)$). Un tel rapport en pourcentage est déterminé à partir des spectres RMN ^{13}C selon la formule $100 \times [(S(Csp^2)) / (S(C-F) + S(Csp^2) + S(C-F))]$. Ce rapport est de 87% pour CNFs-T420, la fluoration était alors un phénomène de surface. Il passe de 46% et 35% pour CNFs-T450 et CNFs-T480, respectivement, signifiant la progression de la fluoration dans le volume des CNFs. A un niveau de fluoration plus élevé (CNFs-T500), ce rapport atteint 20% en accord avec le rapport F/C.

3.3 Conclusion partielle

La fluoration directe forme préférentiellement la phase structurale de type $(C_2F)_n$ dans un large domaine de température et la conversion en une phase $(CF)_n$ à haute température s'accompagne inévitablement d'une décomposition partielle du produit. Par contre, la fluoration contrôlée utilisant la décomposition thermique de TbF_4 génère exclusivement la phase la plus riche en fluor $(CF)_n$ quelle que soit la température de réaction, la liaison C-F étant elle aussi purement covalente. Cette phase fluorée est toujours intimement mélangée avec des domaines graphitiques. La décomposition partielle des CNFs à température élevée sous fluor gazeux est évitée par la fluoration contrôlée permettant d'obtenir des produits à fort taux de fluoration (0,91), de plus, sans exfoliation. L'homogénéité des CNFs fluorées ainsi obtenues est vérifiée par MEB et MET ; contrairement à la fluoration directe, l'excès et la forte réactivité du fluor moléculaire à haute température détruisent partiellement la structure tubulaire des nanofibres. Cette différence peut s'expliquer par la cinétique de décomposition de l'agent fluorant utilisé, permettant un apport progressif de fluor, et par conséquent, une

fluoration plus progressive. Les mécanismes de fluoration des deux méthodes ainsi que les défauts structuraux créés lors de la fluoration peuvent se différencier. La partie suivante visera à mettre en relief ces différences. Dans ce but, pour permettre la comparaison, nous raisonnerons sur des composés présentant des taux de fluoration similaires.

IV. Différents mécanismes de fluoration

Afin de mieux comprendre leurs différents mécanismes de fluoration, une sélection de produits fluorés issus des fluorations directe et contrôlée a été effectuée (Tableau 9 et Figure 18 a et b).

Fluoration directe	F/C	Fluoration contrôlée	F/C
CNFs-F405	0,15	CNFs-T420	0,12
CNFs-F428	0,59	CNFs-T450	0,56
CNFs-F435	0,68	CNFs-T480	0,70
CNFs-F472	0,90	CNFs-T500	0,91

Tableau 9 : Récapitulatif des échantillons choisis pour la comparaison

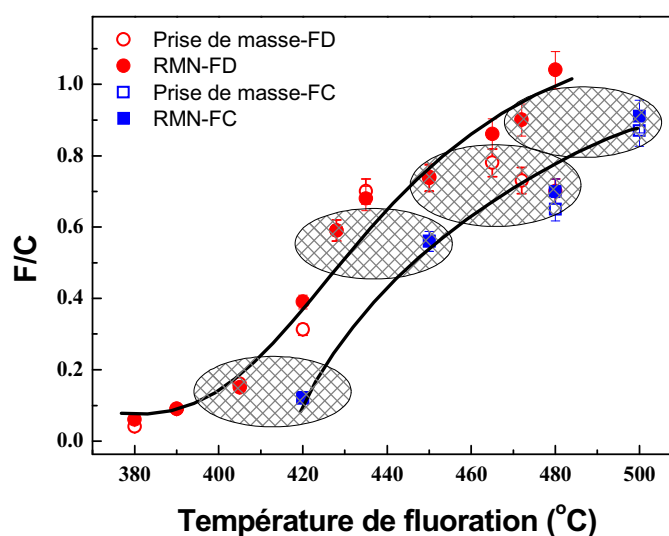


Figure 18 (a) : Evolution du taux de fluoration : méthode directe (●) RMN et prise de masse(○) et contrôlée (■) RMN et (□) prise de masse. Les zones grisées représentent les taux de fluoration similaires obtenus par les deux méthodes

L'obtention d'un taux de fluoration similaire (Figure 18) par la méthode contrôlée requière systématiquement une température de réaction plus élevée par rapport à la voie directe (voir zone grisée). La pression partielle de fluor est un paramètre important dans un processus de fluoration. La fluoration directe utilise le fluor gazeux avec une pression d'environ une atmosphère alors que la fluoration contrôlée fait intervenir du fluor atomique généré par la décomposition de l'agent fluorant. La pression initiale de la fluoration contrôlée a été fixée à $10^{-2} - 10^{-3}$ bar (vide primaire) afin de favoriser la diffusion de fluor naissant. Après la montée en température, la pression partielle s'établit à environ 0,2 atm. lorsque la décomposition est amorcée. Cette différence de pression partielle en fluor peut expliquer l'écart de température pour un même taux de fluoration. Les contraintes liées aux dimensions de notre réacteur et à la quantité de matériau utilisée ne nous permettent pas de réaliser la fluoration contrôlée à 1 bar.

Quelle que soit la température, la phase $(CF)_n$ est la seule phase présente dans les produits obtenus par fluoration contrôlée. Cette méthode de synthèse nous permet d'obtenir la phase la plus dense en fluor dans une matrice fluorocarbonée dès les basses températures à faible taux, de plus, sans décomposition. La cinétique de décomposition de TbF_4 et le dégagement progressif de fluor atomique permettent une organisation structurale supérieure tout en formant la phase la plus fluorée, à savoir $(CF)_n$. De plus, l'équilibre $TbF_4 \rightleftharpoons TbF_3 + F^\bullet$ est dépendant de la consommation de fluor par réaction avec le carbone. Ceci permet de réguler l'apport de fluor. Par contre, l'apport de fluor moléculaire est continu dans le cas de la fluoration directe avec un flux constant, indépendamment de la réactivité avec le carbone.

Le rapport des intensités de la bande **D** (bande de désordre) sur la bande **G** (bande de graphitisation) I_D/I_G donne des informations supplémentaires sur le degré de désordre du matériau. Dans un carbone fluoré, le mode de vibration C-F est inactif en Raman et seul le mode C-C est visible. Cette technique nous permet donc de sonder la partie carbonée du matériau. La méthode par décomposition du TbF_4 conduit à un rapport supérieur à celui obtenu par le fluor gazeux quelle que soit la température de fluoration et malgré un taux similaire de fluoration. Une telle différence est la conséquence des différentes phases formées par ces deux processus. La phase $(CF)_n$ obtenue par la fluoration contrôlée consiste en une couche de carbone reliée à une couche de fluor, la partie carbonée semble donc davantage perturbée par cette couche de fluor par comparaison avec la structure $(C_2F)_n$ formée par fluoration directe. Une autre explication considère la dispersion des domaines graphitiques dans la matrice fluorocarbonée. La fluoration contrôlée permet une distribution homogène de ces domaines et, par conséquent, des interfaces graphite/fluorocarbène plus nombreuses. La perturbation de la phase carbonée, vue en Raman, serait alors augmentée par rapport à la fluoration directe. Les résultats des données Raman (rapports I_D/I_G) confortent les conclusions des données DRX quant à la destruction de la phase graphitique.

La comparaison des spectres de RMN ^{13}C confirme les différentes phases formées durant les deux processus de fluoration. Le déplacement chimique à 42 ppm/TMS, attribué aux carbones hybridés sp^3 en interaction avec les atomes de fluor est caractéristique de la phase $(C_2F)_n$. Le pic n'est observé que sur la série issue de la fluoration directe.

Echantillons	F/C	% Ssp^2	Echantillons	F/C	% Ssp^2
CNFs-F405	0,15	--	CNFs-T420	0,12	87
CNFs-F428	0,59	26	CNFs-T450	0,56	46
CNFs-F435	0,68	25	CNFs-T480	0,70	35

CNFs-F472	0,90	10	CNFs-T500	0,91	20
-----------	------	----	-----------	------	----

Tableau 10 : Les pourcentages de carbone sp^2 (% S_{sp^2}) présent dans les échantillons calculés à partir des spectres de RMN ^{13}C

Les pourcentages de carbone sp^2 (% S_{sp^2}) présent dans les échantillons calculés à partir de la déconvolution des spectres de RMN ^{13}C sont résumés dans le Tableau 10. A l'exception des CNFs-F405 pour lequel ce pourcentage n'a pas pu être estimé, il est systématiquement plus élevé, à F/C similaire, dans les échantillons préparés par la fluoration contrôlée. Ceci démontre que la phase la plus dense, $(\text{CF})_n$ est formée grâce à la progressivité de cette méthode. En effet, les domaines graphitiques sont maintenus et distribués dans la matrice fluorocarbonée $(\text{CF})_n$.

Les analyses structurales par DRX, spectroscopie Raman et RMN ^{13}C nous ont permis dans un premier temps d'établir un mécanisme de fluoration, schématisé en Figure 19.

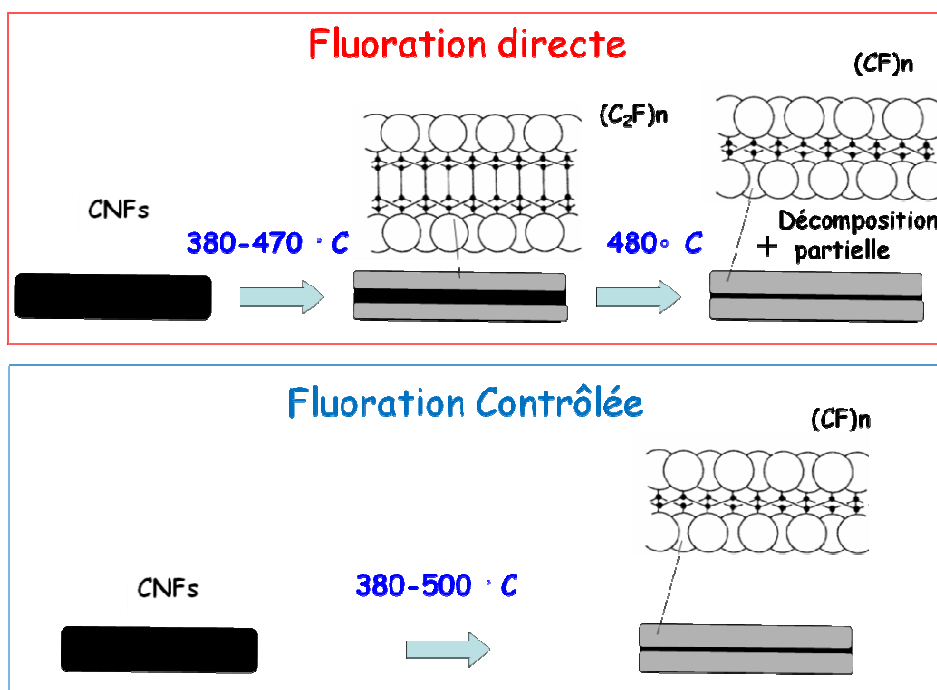


Figure 19 : Mécanismes de fluoration des CNFs : comparaison entre la fluoration directe et la fluoration contrôlée par TbF_4 .

A la température de fluoration inférieure à 470°C, la fluoration utilisant le fluor gazeux forme une phase structurale de type $(C_2F)_n$, au-delà de cette température, la conversion en une phase plus dense de type $(CF)_n$ se produit. La décomposition partielle semble inévitable dans ce cas. Grâce à la cinétique de décomposition de TbF_4 , ainsi que par la réactivité et la diffusion du fluor atomique produit, la fluoration contrôlée par TbF_4 , génère directement la phase la plus dense, $(CF)_n$, quelle que soit la température de fluoration.

Les propriétés physico-chimiques, électrochimiques ou tribologiques des CNFs fluorées sont directement liées à la présence des défauts structuraux tels que les groupements CF_2 , CF_3 et les liaisons pendantes. Leur investigation est donc nécessaire pour déterminer le degré de désordre en comparant systématiquement les produits obtenus selon les deux méthodes de fluoration.

V. Evolution des défauts structuraux

Les techniques utilisées, nécessaires pour analyser ces défauts structuraux, sont essentiellement la RMN du ^{19}F permettant d'apprécier la quantité de CF_2 , CF_3 présente dans le matériau, et la RPE, servant à déterminer la densité de défauts de type liaisons pendantes. Pour une étude à caractère plus fondamentale, l'influence des centres paramagnétiques sur la relaxation nucléaire sera également analysée.

5.1 MAS RMN ^{19}F

La RMN ^{19}F en rotation à l'angle magique (MAS) avec une vitesse de rotation de 14 kHz est réalisée à une fréquence de 282,2 MHz ; elle permet de distinguer les différents types de liaisons C-F. La Figure 20 compare les spectres des produits issus des

fluorations directe et contrôlée par TbF_4 . Le pic présentant un déplacement chimique ($\delta = -190 \text{ ppm}/\text{CFCl}_3$) indique une liaison C-F à caractère purement covalent quelles que soient la méthode et les conditions de fluoration. En effet, cette valeur est proche de celle de la liaison covalente observée dans un graphite fluoré^{3,8-10}. Dans ce type de liaison, l'hybridation des atomes de carbone est sp^3 .

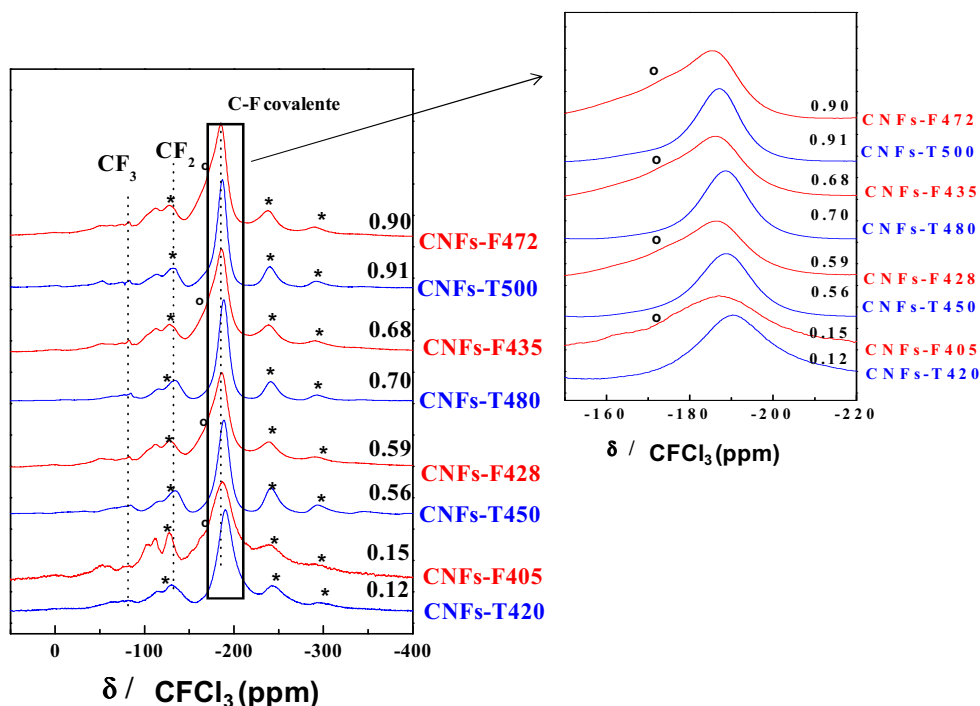


Figure 20 : Spectres MAS RMN ^{19}F à 282,2 MHz avec une vitesse de rotation de 14 kHz. (*) et (○) marquent les bandes de rotation des pics à -190 et -120 ppm, respectivement. Agrandissement de la bande isotrope à -190 ppm.

La quantité des groupements CF_2 et CF_3 est toujours corrélée à un désordre structural, ces groupements étant localisés souvent aux extrémités des tubes et aux bords de plans carbonés. Le pic du groupement CF_2 est localisé à $\delta = -120 \text{ ppm}$ dans le cas des graphites fluorés, mais il se superpose à la première bande de rotation de la résonance des C-F covalentes à cette vitesse de rotation (Figure 20). La quantité de CF_2 est faible, mais suffisante pour être détectée par RMN. La quantité de CF_3 est généralement corrélée avec celle de CF_2 . La présence de ces groupements est également détectée, en quantités plus

importantes dans les produits issus de la fluoration directe avec une bande isotrope à $\delta = 80$ ppm. Certainement localisés sur les bords de plans fluorocarbonés, les groupements CF_3 peuvent être dotés d'un mouvement de rotation autour de la liaison C-C, expliquant la finesse du pic par comparaison avec le pic des liaisons C-F.

Pour ce dernier, la largeur s'explique soit par un couplage homonucléaire fort entre noyaux de fluor 19 soit par la présence de plusieurs environnements (liaisons) très proches formant aussi une enveloppe large. La dernière possibilité consiste en une contribution de la première bande de rotation des groupements CF_2 ($\delta = -120$ ppm). Seules des expériences à plus hautes vitesses de rotation permettent de trancher entre ces hypothèses.

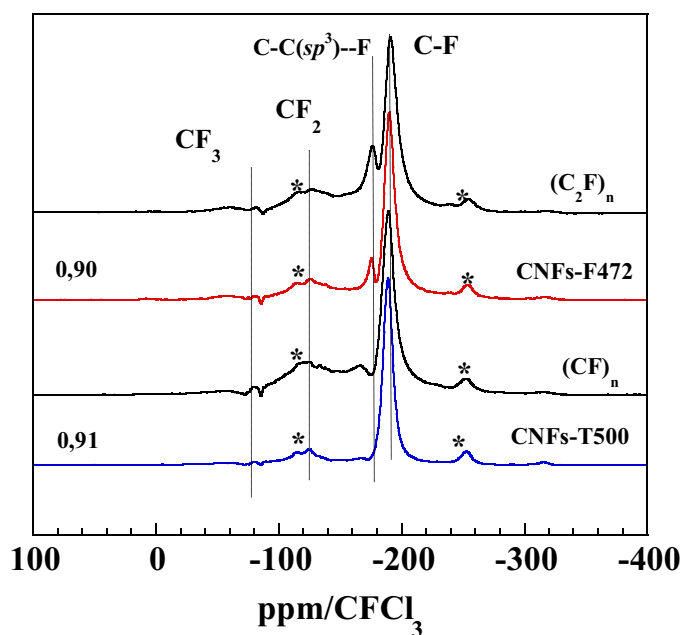


Figure 21 : Spectres MAS RMN ^{19}F à 470,7MHz avec une vitesse de rotation de 30 kHz. (*) représentent les bandes de rotation de la bande isotrope à - 190 ppm.

Afin de mieux séparer les contributions, des mesures MAS RMN ^{19}F à haut champ magnétique (11 T correspondant à une fréquence de 500 MHz) et à grande vitesse de rotation (30 kHz) ont donc été réalisées sur les échantillons CNFs-F472 et CNFs-T500

et comparées aux données des graphites fluorés covalents $(C_2F)_n$ et $(CF)_n$. L'augmentation de la fréquence de Larmor permet d'accroître les interactions, et donc les intensités. La Figure 21 montre les spectres RMN haute résolution des CNFs-F472, CNFs-T500 et des graphites fluorés $(C_2F)_n$ et $(CF)_n$. Les différents déplacements chimiques sont confirmés par cette méthode : -190 ppm pour C-F covalent, -125 ppm pour CF_2 et -77 ppm pour CF_3 . Il faut également noter que la largeur à mi-hauteur de la bande C-F reste constante ($\Delta \approx 4700$ Hz) malgré le doublement de la vitesse de rotation confirmant l'hypothèse d'une enveloppe d'un ensemble de liaisons covalentes C-F légèrement différentes de par leur environnement.

A un taux de fluoration quasi-égal, CNFs-F472 contient des quantités plus importantes de CF_2 et CF_3 , confirmant ainsi que la fluoration directe crée plus de défauts de type CF_2 et CF_3 par rapport à la fluoration contrôlée. On peut noter également que le spectre des CNFs-F472 présente une bande supplémentaire à -180 ppm. Cette contribution n'a jamais été, jusqu'à présent, observée dans les carbones fluorés. La nature de la liaison entre C et F est moins covalente que pour les liaisons C-F majoritaires (-190 ppm). En observant que cette contribution est également présente dans le graphite fluoré de type $(C_2F)_n$, une attribution peut être proposée pour cette contribution impliquant des atomes de carbone hybridés sp^3 . Par analogie avec l'hyperconjugaison impliquant les atomes de carbone sp^2 non-fluorés et les liaisons C-F voisines, conduisant à un caractère covalent affaibli, la présence de liaisons C-F dans l'environnement des carbones de type diamant peut induire un affaiblissement de la covalence. En d'autres termes, ces liaisons C-F présentent un déplacement chimique supérieur (-180 ppm) à celui de liaison purement covalente (-190 ppm). Il faut noter que pour des nonodiamants partiellement fluorés en surface, par conversion de groupements C-OH en C-F obtenue à 500°C sous

F₂, un déplacement chimique similaire a été observé. Ceci est en accord avec notre contribution.

Il était surprenant qu'en RMN ¹³C, deux types de carbones soient clairement observés alors que pour les noyaux ¹⁹F, seulement un pic soit vu. Cette « anomalie » résultait d'une vitesse de rotation insuffisante. L'épaulement sur le pic isotrope de C-F (Figure 20), vu uniquement pour les CNFs fluorées par F₂, s'explique par cette contribution. Comme le pic à 42 ppm en RMN ¹³C, ce pic à -170 ppm peut servir d'indicateur de la présence de la phase (C₂F)_n en RMN du fluor.

5.2 Temps de relaxation spin-réseau (T₁)

L'évolution des temps de relaxation spin-réseau T₁ est illustrée à la Figure 22, donnant des informations supplémentaires sur la structure des CNFs fluorées obtenues. En effet, les valeurs conventionnelles d'un graphite fluoré est de l'ordre de 450 ms pour un (CF)_n et de 210 ms pour une phase (C₂F)_n^{10,13}, valeurs suffisamment différentes pour servir de révélateur. A l'exception des CNFs-F380, présentant un faible taux de fluoration de surface, la plupart des échantillons synthétisés par fluoration directe présente un T₁ proche de la valeur de 210 ms comme dans la structure (C₂F)_n (T_F < 472°C). Cette valeur tend vers la valeur de (CF)_n pour des T_F plus hautes, qui résulte d'un mélange des deux phases types. Dans le cas des CNFs fluorées par fluoration contrôlée, les valeurs de T₁ sont toujours supérieures à 450 ms, mais elles tendent vers cette valeur de référence. La diminution observée peut être la conséquence de la présence de centres paramagnétiques internes ou adsorbés à la surface des produits (dioxygène). Nous avons évalué cet effet des centres paramagnétiques sur la relaxation nucléaire après avoir déterminé la nature de ces centres paramagnétiques par RPE, ainsi que leurs quantités ; la RPE sondera alors les centres internes alors que l'adsorption de N₂ à 77 K

permettra d'évaluer la surface disponible pour les centres externes de dioxygène physisorbés.

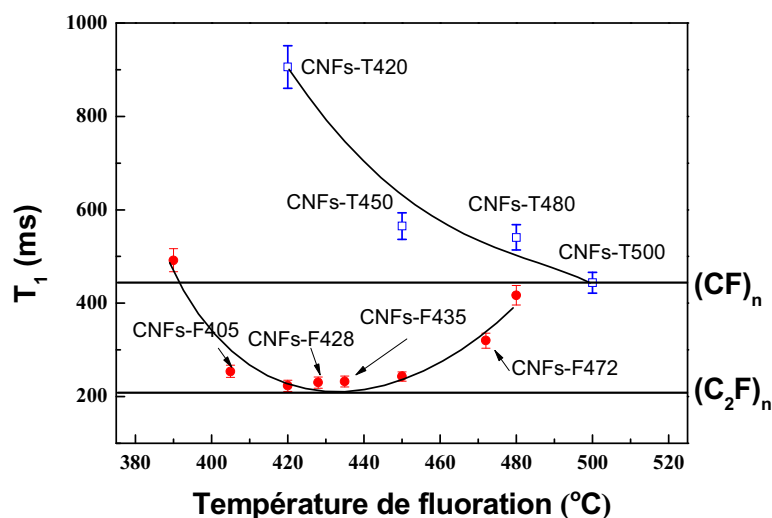


Figure 22 : Evolutions des temps de relaxation T_1 des CNFs fluorées préparées par fluorations directe (●) et contrôlée (□) en fonction de la température de fluoration.

5.3 RPE

Les CNFs de départ ne présentent aucun signal RPE dans la limite de détection de l'appareil signifiant la très faible quantité d'impuretés. En effet, la présence de catalyseurs métalliques serait à l'origine d'un signal large de plusieurs centaines de Gauss et décalé vers les grandes valeurs du facteur de Landé. La Figure 23 montre les spectres des CNF- TT_F : quelle que soit la température de réaction, les spectres possèdent un facteur de Landé (g) égal à $2,003 \pm 0,001$, caractéristique des radicaux libres localisés sur les défauts structuraux dans le carbone. Sans ambiguïté, ces défauts sont de type liaisons pendantes dans les carbones fluorés. Les quatre spectres sont qualitativement similaires, seules leurs intensités varient ; elles augmentent en fonction des taux de fluoration. Ce phénomène implique une augmentation de la quantité de défauts au cours de la fluoration. Contrairement au Raman, la RPE sonde les zones fluorées où sont

localisées les liaisons pendantes. L'extension de ces zones induit une augmentation de la quantité de porteurs de spin.

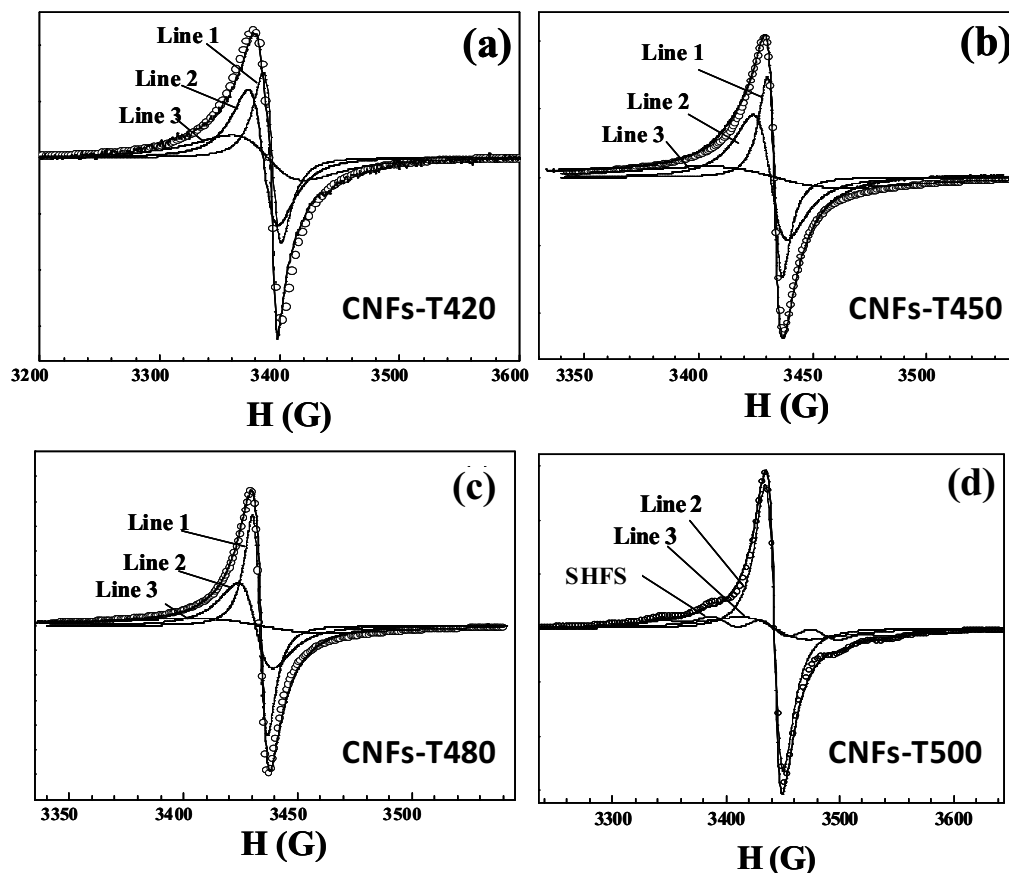


Figure 23 : Spectres et simulations RPE des produits obtenus par décomposition du TbF_4 : (a) CNFs-T420, (b) CNFs-T450, (c) CNFs-T480, (d) CNFs-T500.

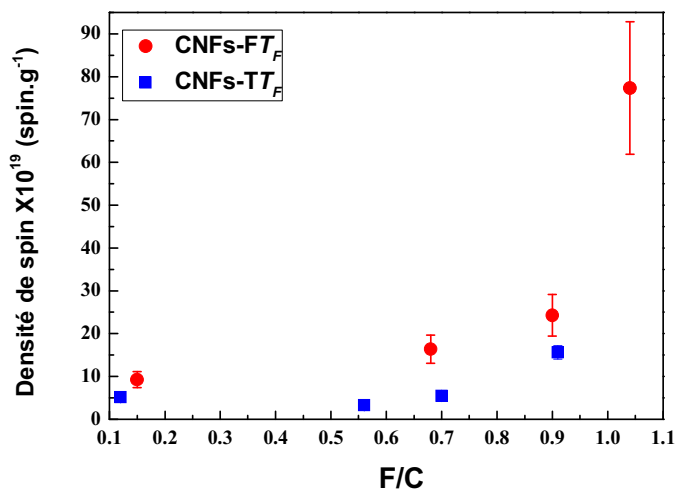


Figure 24 : Densités de spin en fonction du taux de fluoration : ●= fluoration directe et (■) fluoration contrôlée par TbF_4 en fonction de F/C

Les densités de spins (Ds) ont été calculées à partir des spectres comparés avec un produit de référence, le diphénylpicrylhydrazole (DPPH). La Figure 24 présente l'évolution des Ds des produits issus des deux méthodes de fluoration en fonction de F/C. La comparaison révèle sans ambiguïté la plus faible quantité de liaisons pendantes par la méthode de décomposition du TbF_4 par comparaison avec la fluoration directe.

Les origines possibles du signal RPE sont multiples, afin de distinguer les différentes contributions, les simulations ont été effectuées (Figure 23). Il faut noter que ces simulations par le logiciel Winsinfonia sont réalisées en plaçant le minimum de signaux. La largeur des signaux est ensuite maintenue constante, seules les intensités changent. Elles ont toutes révélé trois types de contributions : les signaux 1 et 2 résultent des différents environnements autour de la liaison pendante ; leurs largeurs pic à pic (ΔH_{pp}) sont égales à 6,3 et 15 G, respectivement ; le signal noté 3 est plus large ($\Delta H_{pp} = 60$ G).

Pour le taux de fluoration le plus élevé (CNFs-T500), une structure superhyperfine (SSHF) se superpose aux signaux précédemment décrits. Comme dans le graphite fluoré $(CF)_n^{13}$, elle résulte du couplage hyperfin entre les liaisons pendantes (LP) et 6 noyaux de fluor ($N = 6$) ^{19}F voisins de nombre de spin nucléaire $I = 1/2$. Le signal se scinde en $2NI + 1 = 7$ composantes. La résolution de cette structure superhyperfine suppose que les distances entre les LP et les 6 noyaux ^{19}F sont équivalentes et donc qu'un ordre s'est établi autour de la LP. Cette SSHF n'est observée que pour des carbones hautement fluorés, ne présentant qu'un faible taux de désordre $(CF)_n$ ou les graphites bi-fluorés (fluoration à température ambiante grâce à un mélange gazeux catalytique puis traitement de post-fluoration sous F_2 pur). Cette SSHF dans une zone ordonnée peut

coexister avec une SSHF non-résolue à cause d'une dispersion dans les distances LP- ^{19}F . Cette hypothèse peut expliquer le signal large ($\Delta H_{\text{pp}} = 60 \text{ G}$).

La complexité du signal avec 3 + 1 SSHF contributions oblige à considérer plusieurs autres hypothèses pour rendre compte de l'élargissement :

- Différents environnements autour des LP.
- L'interaction avec les molécules de dioxygène paramagnétiques adsorbées à la surface des fibres. Ce phénomène a été déjà observé dans les graphites fluorés^{13,14}, et les polymères conducteurs comme le polypyrrole¹⁵. Du fait du rapport gyromagnétique de l'échantillon environ 700 fois supérieur à celui des noyaux fluor et carbones, les centres paramagnétiques internes ou externes contribuent à la relaxation de l'aimantation avec une efficacité importante même en présence d'un petit nombre de centres.

L'étude de ce point requière des informations supplémentaires sur les propriétés de surface des produits synthétisés puisque la quantité d'oxygène physisorbé, comme centre paramagnétique externe, sera dépendante de la surface disponible.

5.4 Propriétés de surface : effet de centres paramagnétiques externes (oxygène atmosphérique physisorbé)

Deux échantillons ont été choisis pour mener des études plus approfondies en RPE : CNFs-T480 et CNFs-F480. Ces deux échantillons qui ont subi un traitement de dégazage sous vide secondaire (10^{-6} Torr.) ont été transférés sous azote, puis dans une boîte à gants, introduits dans un tube en quartz sous Ar. Le tube RPE fût ensuite scellé afin d'éviter tout contact avec l'air. Les échantillons après dégazage sont notés CNFs-

T480v et CNFs-F480v, respectivement. L'étape de dégazage sous vide secondaire permet d'éliminer les molécules d'oxygène physisorbées sur la surface des échantillons (Figure 25). Dans le cas de CNFs-T480, le spectre RPE a été enregistré après réexposition à l'air (Figure 25 e). Pour vérifier l'effet des centres paramagnétiques, chaque spectre est déconvolué en 3 contributions (signaux 1, 2 et 3). Les rapports $\%Si = Si / \sum S_{lines}$, où Si est la surface de chaque contribution et $\sum S_{lines}$ la somme des surfaces de toutes les contributions, ont été calculés (Tableau 11).

	Signal 1	Signal 2	Signal 3	SHFS
CNFs-T480				
ΔH_{PP} (G)	6,3	14,9	60	-
%Si	18,1	34,3	47,6	
CNFs-T480v				
ΔH_{PP} (G)	4,5	14,8	60	-
%Si	41,9	24,4	33,7	
CNFs-T480v vide+air				
ΔH_{PP} (G)	6,5	14,9	60	-
%Si	11,0	31,0	58,0	
CNFs-F480				
ΔH_{PP} (G)	-	15,8	60	
%Si		26,4	31,5	42,1
CNFs-F480v				
ΔH_{PP} (G)	-	16,0	60	

%Si		30,1	19,9	50,0
-----	--	------	------	------

Tableau 11 : Paramètres des spectres RPE : largeur pic-à-pic (ΔH_{pp}) et pourcentage de chaque signal $\%S = Si/\sum S_{lines}$.

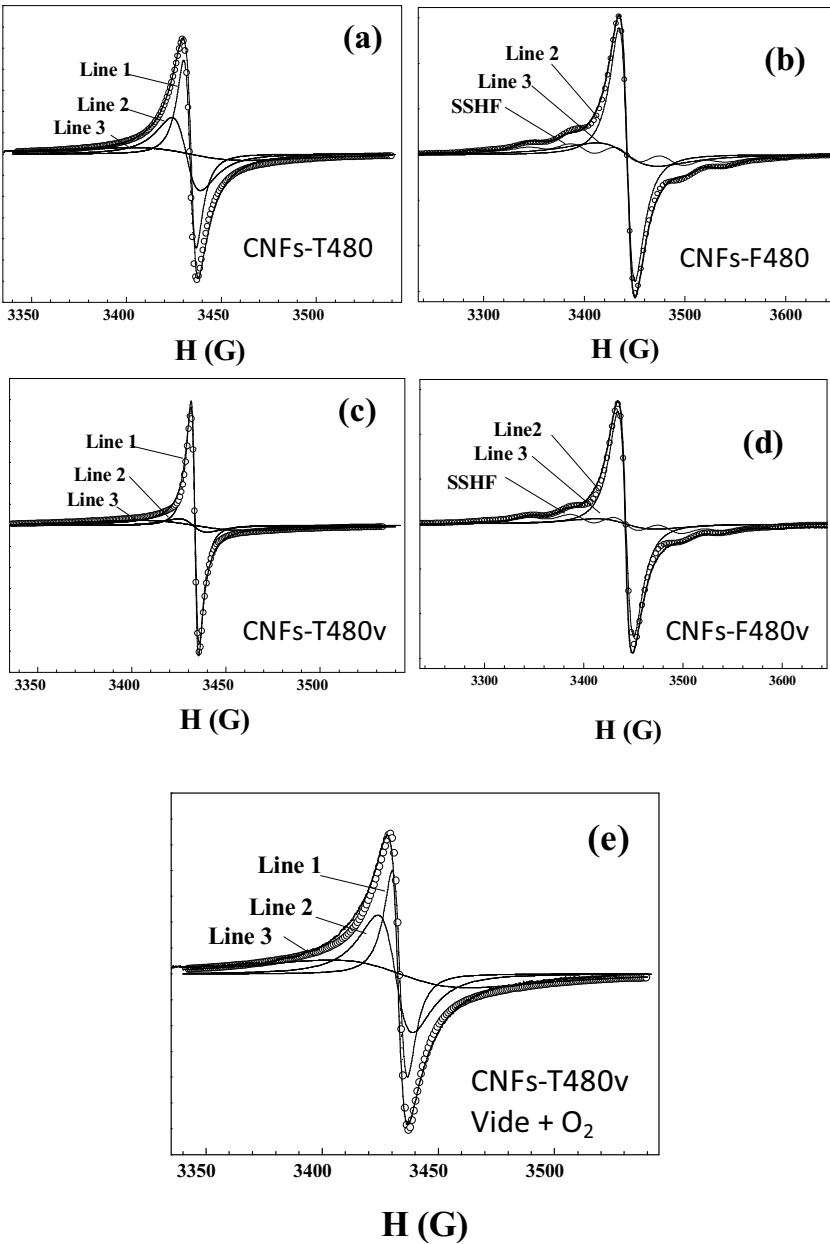


Figure 25 : Spectres RPE : (a) CNFs-T480, (b) CNFs-F480 enregistrés à l'air, (c) CNFs-T480v, (d) CNFs-F480v enregistrés après dégazage et (e) CNFs-T480v vide +O₂ après réexposition à l'air.

Pour CNFs-T480, le dégazage produit une augmentation du pourcentage du signal 1 de 18% à 42% et une diminution pour ceux des signaux 2 (34 à 24%) et 3 (47,6 à 33,7%). L'élimination de dioxygène adsorbé entraîne une suppression des interactions entre les LP et les centres paramagnétiques externes. Ce processus est réversible puisque une fois réexposé à l'air, CNFs-T480v recouvre un pourcentage des surfaces similaire à celui avant dégazage. On peut néanmoins constater une légère différence car les propriétés de surface telles que la quantité d'oxygène adsorbée, la présence de HF et de H₂O ne sont pas rigoureusement identiques. L'absence de l'oxygène adsorbé semble avoir donc pour conséquence la conversion du signal 2 ($\Delta H_{pp} \sim 6,4$ G) en 1 ($\Delta H_{pp} \sim 4,5$ G) par élimination du couplage entre les LP et l'oxygène paramagnétique.

Dans le cas de la fluoration directe, CNFs-F480 enregistré sous air présente également 3 contributions (signaux 2 et 3 et SSHF). Le pourcentage du signal 2 et la structure SSHF augmentent après le dégazage alors que celui de la contribution 3 diminue.

Cette étude souligne la présence de centres paramagnétiques externes sur les CNFs fluorées quelle que soit la méthode de préparation. Comme elles le font sur la résonance paramagnétique électronique, ces molécules d'oxygène adsorbées peuvent affecter la relaxation nucléaire et en particulier les temps de relaxation T_1 . L'amplitude de ces interactions avec, d'une part, les porteurs de spin électronique, et, d'autre part, les noyaux dépend de la surface disponible pour les molécules de dioxygène. Pour approfondir cette étude, nous avons analysé les propriétés de surface de ces CNFs fluorées en utilisant l'adsorption d'azote à 77 K qualitativement sur la nature de la porosité et quantitativement sur les surfaces spécifiques (SSA) déduite par la méthode B.E.T..

Le Tableau 12 résume les surfaces spécifiques des CNFs fluorées. La surface spécifique des CNFs de départ est faible, de l'ordre de $18 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Pour les produits fluorés, cette surface spécifique, dans les deux cas de fluoration, augmente dans un premier temps pour les faibles rapports F/C, ceci est attribuable à un désordre de surface et à la création par fluoration d'une porosité en plus de la rupture et du gonflement des fibres qui génèrent de la surface ; la SSA se stabilise ensuite pour des taux de fluoration intermédiaires, la progression de la fluoration au cœur de la fibre s'opère sans modification notable de la surface. Enfin, la SSA augmente à forts taux de fluoration à nouveau puisque la fluoration s'accompagne d'une exfoliation partielle des nanofibres.

Echantillons	T _F (°C)	F/C	S _{BET} (m ² /g)
CNF-F405	405	0,15	30,2 ± 0,5
CNF-F420	420	0,39	65,1 ± 0,6
CNF-F428	428	0,59	93,7 ± 0,7
CNF-F435	435	0,68	110,5 ± 0,8
CNF-F450	450	0,74	112,9 ± 0,8
CNF-F472	472	0,90	111,1 ± 0,7
CNF-F480	480	1,04	139,8 ± 0,5
CNF-T420	420	0,12	50,9 ± 0,5
CNF-T450	450	0,56	104,8 ± 0,7
CNF-T480	480	0,70	102,7 ± 0,5
CNF-T500	500	0,91	137,2 ± 0,7

Tableau 12 : Evolution de la surface spécifique des produits fluorés en fonction de la méthode de synthèse et leur taux de fluoration.

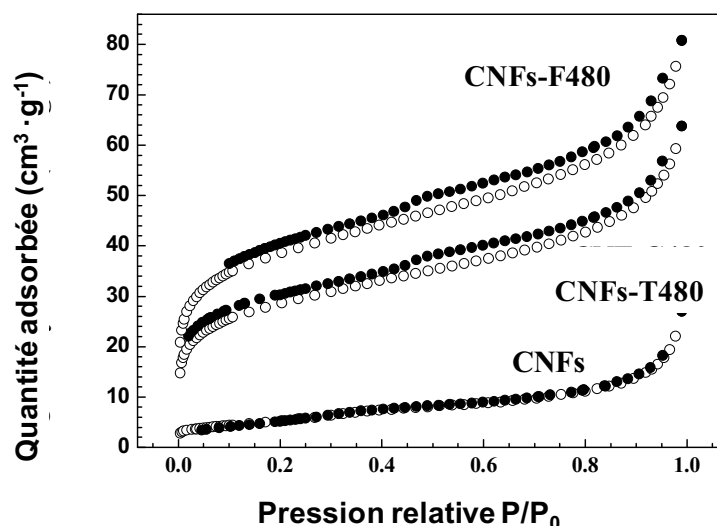


Figure 26 : Courbes d'adsorption et de désorption à l'azote de CNFs-F480, CNFs-T480 et CNFs de départ (●) branche d'adsorption (○) branche de désorption

Les isothermes sont présentées en Figure 26. La forme des branches d'adsorption et de désorption des CNFs de départ suggère une porosité essentiellement inter-particulaire avec une forme de type II. L'allure des isothermes avec une hystérésis entre les branches d'adsorption-désorption montre que la progression de la fluoration entraîne la formation de mésopores. Simultanément, la microporosité augmente comme l'atteste l'augmentation significative de la quantité d'azote adsorbée, constatée dans le domaine de très basses pressions ($P/P_0 < 0,1$).

Les quantités de dioxygène adsorbées sur les échantillons étudiés en RPE (CNFs-F480 et CNFs-T500) sont importantes puisque leur SSA est de l'ordre de $130 \text{ m}^2/\text{g}$; ceci explique les effets marqués observés sur la relaxation électronique, et sur la largeur des signaux. La largeur pic-à-pic est inversement dépendante des temps de relaxation spin-réseau (T_1) et spin-spin (T_2). Les molécules d' O_2 participent à la relaxation électronique en l'accéléralant. Des mécanismes similaires peuvent être observés concernant la relaxation nucléaire pour les noyaux ^{19}F .

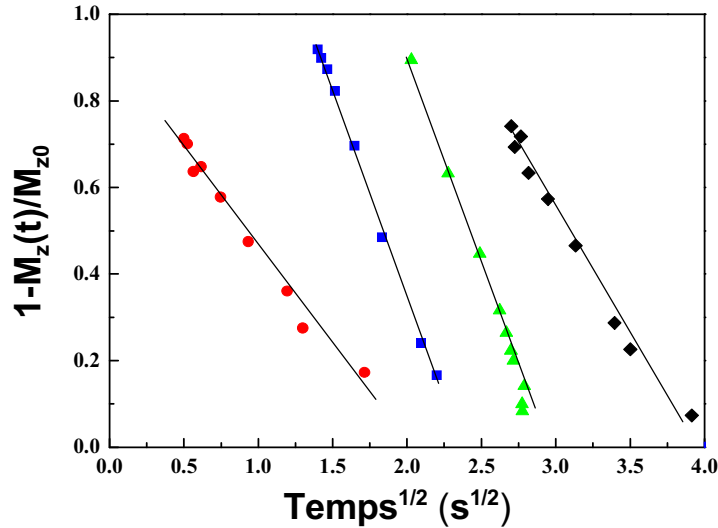


Figure 27 : Courbes d'aimantation réalisée sous air des CNFs fluorées par TbF₄ : 1-(M_z(t)/M_{z0}) en fonction de t^{1/2}. (●) CNFs-T420 ; (■) CNFs-T450 ; (▲) CNFs-T480 ; (◆) CNFs-T500.

Afin de mieux comprendre les mécanismes de relaxation nucléaire dans les nanofibres fluorées pouvant impliquer un mouvement moléculaire et/ou le paramagnétisme des porteurs de spin internes (LP) ou externes (oxygène adsorbé), les mesures d'aimantation $M_z(t)$ ont été réalisées sur le noyau ^{19}F . Cette mesure en fonction du temps a été enregistrée grâce à une séquence saturation-retour. L'aimantation pour des temps courts après la saturation évolue en $t^{1/2}$. La linéarité de l'évolution de $1 - \frac{M_z(t)}{M_{z0}}$ en fonction de $t^{1/2}$ prouve que la relaxation nucléaire par l'intermédiaire des centres paramagnétiques est un phénomène prédominant quel que soit le produit étudié (Figure 27).

La concentration de spins paramagnétiques est suffisante pour ce phénomène. Il restait à montrer que ces centres pouvaient être les molécules de dioxygène. Pour cela, les mesures de T_1 ont été réalisées sur des échantillons dégazés, puis à nouveau exposés à l'air (Tableau 13).

Echantillons	Ds x 10 ¹⁹ (spin·g ⁻¹)	SSA (m ² ·g ⁻¹)	Temps de relaxation (s)		
			A l'air (ms)	Après dégazage (ms)	Après réexposition à l'air (ms)
CNFs-F420	9,3±1,9	65,1±0,6	223	885	--
CNFs-F480	77,3±15,5	139,8±0,5	417	709	--
CNFs-T420	5,2±1,0	50,9±0,5	906	1580	824
CNFs-T480	5,5±1,1	102,7±0,5	541	1540	498

Tableau 13 : Evolution du temps de relaxation spin-réseau selon la présence de dioxygène physisorbé.

Quel que soit l'échantillon, la désorption des molécules d'O₂ par dégazage sous vide secondaire, induit un T₁ plus long ; O₂ paramagnétique ne participe plus à la relaxation nucléaire et la constante de vitesse de celle-ci est réduite. La réintroduction d'O₂ par réexposition à l'air permet de retrouver un T₁ proche de la valeur initiale (824 ms pour 906 ms initialement par exemple pour CNFs-T420).

La participation des molécules d'O₂ adsorbées ne fait dès lors plus de doute mais il était intéressant de corréler la surface spécifique aux valeurs de T₁. Ceci était judicieux pour la série préparée par fluoration contrôlée car tous les paramètres structuraux étaient identiques dans ce cas puisque seule la phase (CF)_n se forme. Cette corrélation est compliquée pour la série par fluoration directe puisque la phase structurale change au cours de la fluoration avec une conversion de (C₂F)_n à (CF)_n (avec deux T₁ caractéristiques différents). Pour la série CNFs-TT_F, le temps de relaxation spin-réseau varie linéairement avec la surface spécifique, directement reliée à la quantité d'O₂ adsorbée (Figure 28).

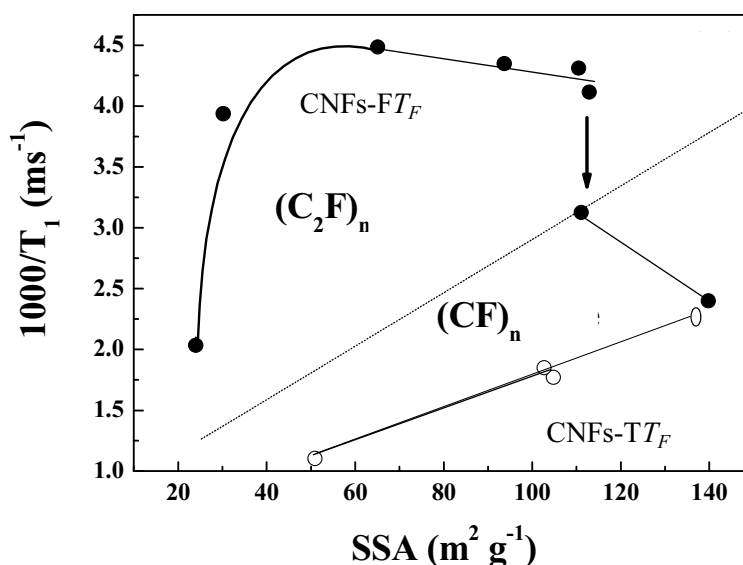


Figure 28 : Evolution du taux de temps de relaxation spin-réseau ($1/T_1$) en fonction de la surface spécifique (SSA).

5.5 Conclusion de l'étude physicochimique

Une série de résultats concordants en DRX, RMN du ^{13}C et ^{19}F , par mesures de T_1 ont montré que les mécanismes de fluoration sont différents selon l'espèce réactive utilisée : F_2 ou F^\bullet respectivement pour le procédé direct et contrôlé par décomposition de TbF_4 . Grâce à la réactivité supérieure du fluor atomique et certainement à sa diffusion dans la matrice carbonée facilitée par sa taille, la phase la plus riche en fluor, à savoir $(\text{CF})_n$ est formée quelle que soit la température réactionnelle lors de la fluoration contrôlée. Une phase $(\text{C}_2\text{F})_n$ intermédiaire est inévitablement formée lors du processus direct. L'exfoliation des fibres est évitée lorsque TbF_4 est utilisé grâce au contrôle de la réaction. L'apport de fluor est régulé par l'équilibre $\text{TbF}_4 \rightleftharpoons \text{TbF}_3 + \text{F}^\bullet$. Dans la structure tubulaire des fibres, la fluoration peut se propager par ouverture des tubes à la manière d'une fermeture éclair (Figure 29). La zone d'accès sera soit les bouts de tubes soit les défauts dans les plans de surface.

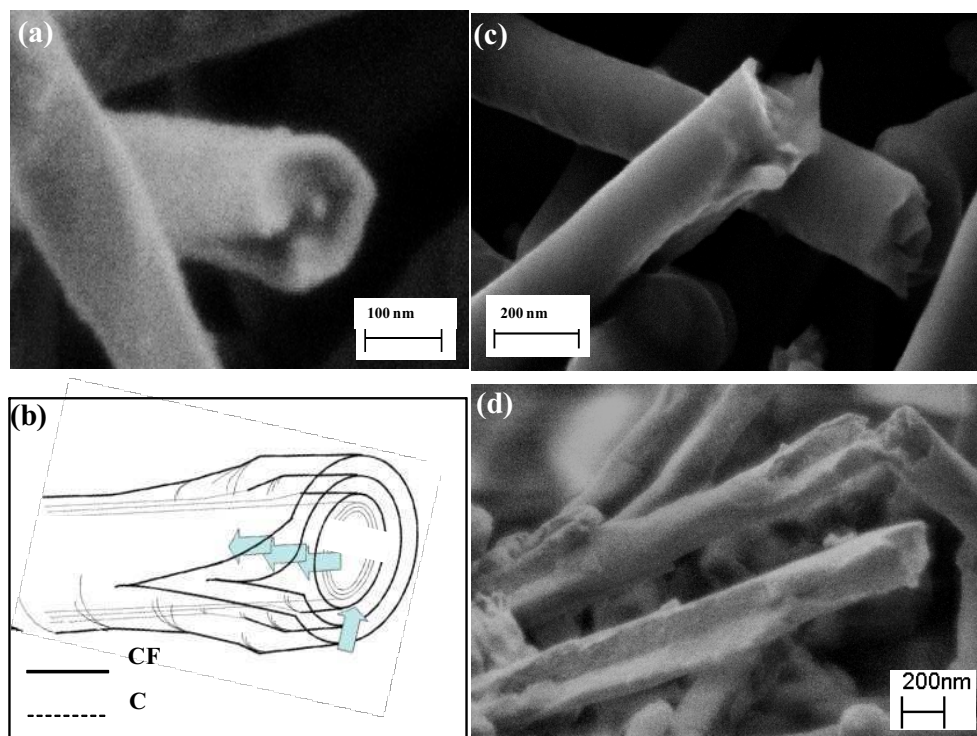


Figure 29 : Modèle « fermeture éclair » pour l’accommodation des atomes de fluor dans la structure tubulaire des CNFs¹⁶ : images MEB pour CNFs-T420 (a), CNFs-T480 (c) et CNFs-F480 (d) (exfoliation partielle) ; (b) schéma du modèle.

Les indicateurs pertinents, telles que la quantité de groupements CF_2 et CF_3 ou celle de liaisons pendantes, prouvent que le désordre structural est réduit par l’utilisation de TbF_4 par comparaison avec F_2 . Ceci ne se réalise pas aux détriments du taux de fluoration puisque de fortes quantités de fluor peuvent être introduites par la fluoration contrôlée, jusqu’à $\text{CF}_{0,91}$. Un taux de fluoration élevé, un ordre accru et une dispersion homogène des domaines graphitiques résiduels, telles sont les principales caractéristiques des nanofibres fluorées obtenues par TbF_4 , celles-ci laissent entrevoir des performances électrochimiques améliorées lors de l’utilisation comme matériaux d’électrode de pile au lithium.

La méthode de fluoration contrôlée par TbF_4 va maintenant être comparée à d’autres processus par agent fluorant ou assistée (haute pression, mécanosynthèse, irradiation γ et UV).

VI. Comparaison avec les autres méthodes de synthèse

Les différentes méthodes de fluoration ont été décrites au chapitre II. L'ensemble des CNFs fluorées sera comparé dans cette partie. Il n'était pas envisageable de reproduire systématiquement l'étude complète comme pour TbF_4 et nous nous sommes focalisés sur les indicateurs pertinents, à savoir leur taux de fluoration évalué par prise de masse et les données de RMN ^{19}F avec une vitesse de rotation de 30 kHz. L'efficacité de chaque méthode ainsi que leurs spécificités seront déduites.

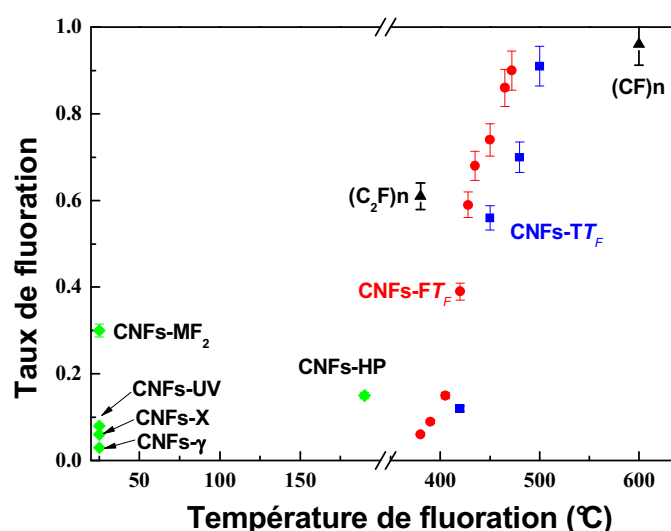


Figure 30 : Taux de fluoration en fonction de la température de fluoration selon Tableau 6

Les conditions expérimentales ainsi que les notations sont rappelées dans le Tableau 6 montrées en Figure 30 (page 99). Les méthodes seront classées selon trois critères :

- Le taux de fluoration.
- La nature des groupements fluorés formés.
- L'espèce réactive.

Selon le premier de ces critères, certains procédés seront qualifiés de fonctionnalisation lorsque le taux de fluoration est inférieur ou égal à 0,08. L'irradiation UV ou γ dans une enceinte contenant le fluor moléculaire, l'utilisation de XeF_2 gazeux permettent cette fonctionnalisation de surface.

Le broyage mécanique sous atmosphère de fluor, la fluoration à haute pression de fluor (3 bars) permettent un avancement de réaction supérieur malgré la faible température employée, ambiante et 190°C , respectivement. Avec une pression de 3 bars, un rapport F/C de 0,15 est obtenu à 190°C , à comparer à la température de 405°C à 1 bar pour avoir le même taux de fluoration.

Les méthodes « hautes températures » avec TbF_4 ou F_2 permettent de couvrir tout le domaine de taux de fluoration ($0,04 < \text{F/C} < 1$).

Lorsque le taux de fluoration dépasse 0,1, les liaisons C-F covalentes sont majoritaires dans les produits formés (Figure 31). Nous analysons ici les pics à -120 ppm et -190 ppm relatifs à CF_2 et C-F, respectivement. Il y a néanmoins une exception notable : les nanofibres broyées sous F_2 ($\text{F/C} \sim 0,3$), pour lesquelles les groupements CF_2 se forment préférentiellement. La rupture des fibres semble précéder la fluoration. Cette rupture crée des surfaces très réactives que le fluor moléculaire va oxyder en CF_2 de bords de plan. La réaction espérée était une décomposition du fluor moléculaire sous le frottement de la bille et, au contact du carbone, la fluoration en C-F. Soit le mécanisme n'a pas lieu, soit il est trop énergétique et se poursuit jusqu'à la formation de CF_2 . Pour comparaison, des nanofibres fluorées de composition $(\text{CF})_{0,47}$ ont été broyées selon le même protocole en remplaçant F_2 par un gaz inerte comme l'argon. Les spectres ^{19}F MAS sont montrés à la Figure 31. Le broyage ne change ni la nature de la liaison C-F, covalente, ni le taux de groupements CF_2 qui reste faible.

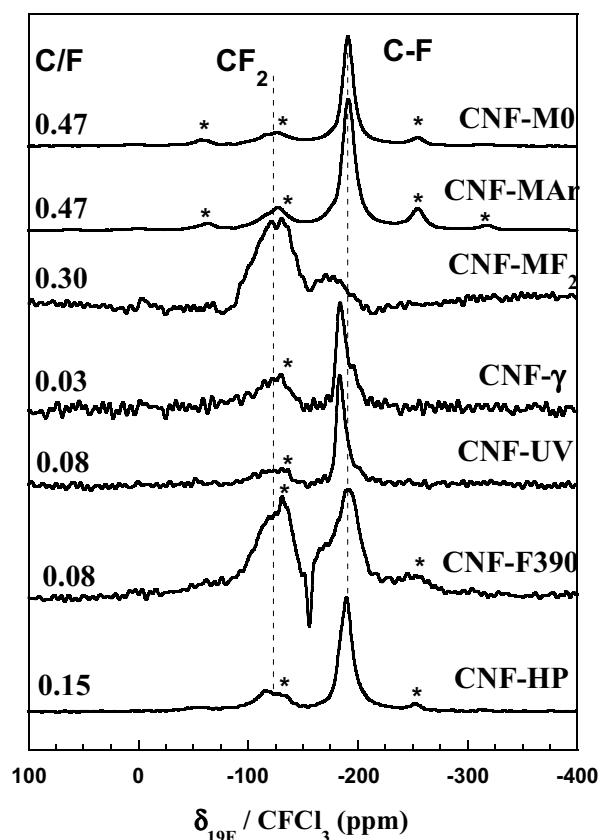


Figure 31 : Spectres MAS RMN ^{19}F haute résolution à 30kHz

Par contre, comme attendu, le broyage modifie profondément la morphologie des fibres fluorées comme le souligne les images MEB (Figure 32). Les fibres sont cassées dans leur longueur et leur structure tubulaire est fortement dégradée pour les fibres fluorées puis broyées (Figure 32 a et b). Lorsque la fluoration est réalisée en même temps que le broyage, les dégradations de morphologie sont encore accentuées (Figure 32 c et d). Lorsque les fibres initialement fluorées sont broyées, dès les premiers instants, le frottement se réalise en mode « lubrification », c'est-à-dire que les frottements de la bille sur les parois du bol sont réduits par la présence d'un tribofilm formé par les fibres fluorées. Pour les CNFs broyées sous F_2 , le changement sonore initial de la bille indique un mode de chocs très énergétique, qui induit la fluoration et forme alors un lubrifiant solide. Quelques dizaines de secondes suffisent pour passer d'un mode « choc » à un mode « lubrification ».

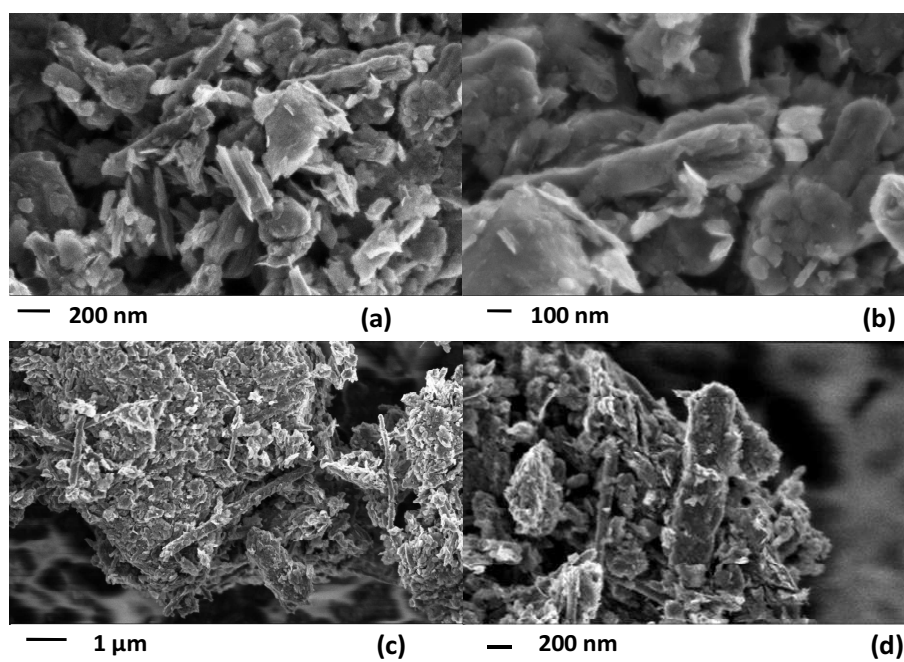


Figure 32 : Clichés MEB des CNFs broyées : (a) et (b) CNFs-Mar, (c) et (d) CNFs-MF₂

Pour les taux de fluoration faibles, il existe une compétition entre fluoration, c'est-à-dire la formation de liaisons C-F, et hyperfluoration avec la création de groupements CF₂. L'échantillon de référence sera celui obtenu sous F₂ à 390°C (CF_{0,08}), qui présente des taux comparables de CF₂ et CF (Figure 31). Ceci correspond à la saturation par le fluor des groupements oxygénés de surface et à l'hyperconjugaison due à l'excès de fluor moléculaire. Le pourcentage de CF₂ par rapport à CF est relativement faible pour la fluoration assistée par irradiation UV et γ . Le fluor moléculaire semble se dissocier sous rayonnement UV et γ pour former du fluor atomique puis, au contact du carbone, une liaison C-F covalente est formée plutôt que CF₂. Aucune prise de masse n'a été notée dans les mêmes conditions sans irradiation. La réactivité de F₂ est donc sensiblement modifiée par irradiation si nous comparons ces résultats au produit fluoré à 390°C sous F₂ : d'une part, la température de fluoration est abaissée de plus de 360°C et, d'autre part, la formation de la liaison C-F est privilégiée.

Il faut aussi noter un léger décalage du pic lié à C-F pour CNFs-UV et CNFs- γ par rapport à notre référence CNFs-F390 (écart de 7 ppm). La covalence est donc légèrement affaiblie. Les espèces réactives supposées dans cette série de synthèse sont F \cdot pour la fluoration assistée par rayonnement UV et γ , par TbF₄, par XeF₂ et F₂ pour la fluoration à 1 et 3 atm. ainsi que pour le broyage.

Les points remarquables de cette série d'expériences résident dans la fluoration haute pression et la fluoration assistée par irradiation UV et γ . Cette dernière permet une fonctionnalisation par fixation de liaisons C-F covalentes plutôt que par des groupements CF₂. La chimie de surface de ces CNFs fonctionnalisées doit donc, à taux de fluoration équivalent, se différencier par rapport à celles issues de la fluoration directe. L'augmentation de la pression de fluor moléculaire à 3 atm. permet d'abaisser la température de réaction d'environ 220°C.

Les diverses méthodes de synthèse décrites précédemment permettent une couverture totale de la gamme de taux de fluoration, de la fonctionnalisation de surface reliée aux faibles taux jusqu'à des taux de fluoration élevés généralement obtenus par des méthodes à haute température (TbF₄ ou F₂). La diversité de ces produits possédant des taux de fluoration variables conduit à des applications multiples (Figure 33). Pour les faibles taux de fluoration (< 0,5), des applications dans le domaine de l'adsorption de gaz et des lubrifiants solides peuvent être envisagées, et quand les produits fluorés acquièrent un taux de fluoration élevé, des applications comme électrodes positives dans les piles au lithium seront privilégiées.

Dans les parties suivantes, nous allons détailler deux des principales applications des CNFs fluorées, à savoir en électrochimie et en tribologie. Les performances sont directement liées aux propriétés des fibres fluorées obtenues. Nous allons comparer les

performances électrochimiques et tribologiques des produits issus de la méthode directe et ceux synthétisés par notre méthode de référence, la fluoration contrôlée par décomposition de TbF_4 .

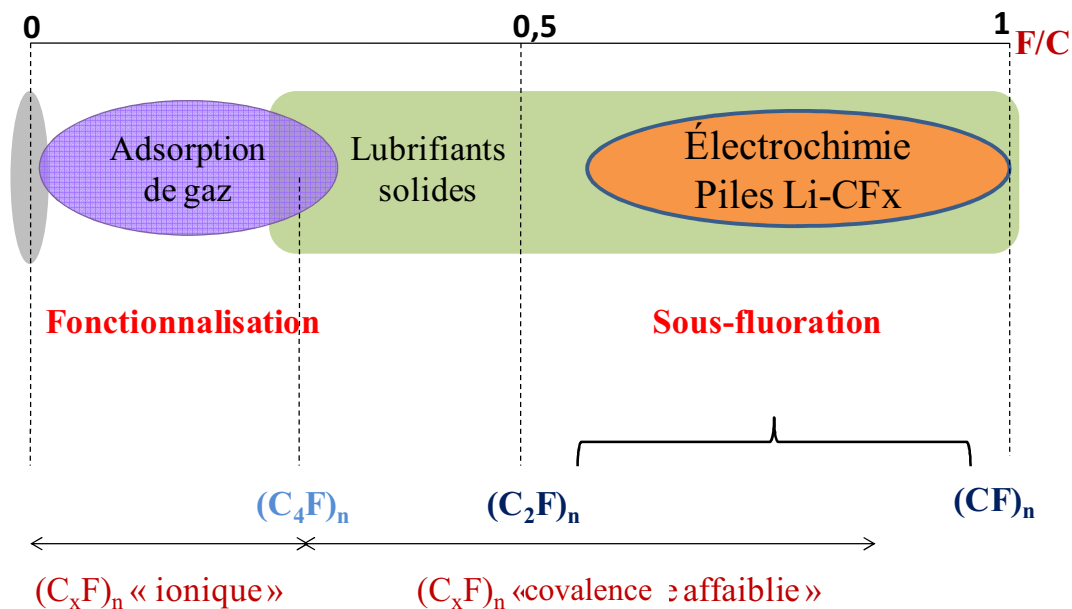


Figure 33 : Domaine d'application pour les différents produits fluorés en fonction du taux de fluoration

VII. Tests électrochimiques

7.1 Performances électrochimiques des CNFs- FT_F

L'application la plus importante et la plus prometteuse des carbones fluorés concerne leur utilisation comme l'électrode positive dans les batteries primaires (piles) lithium/carbones fluorés (Li/CF_x).

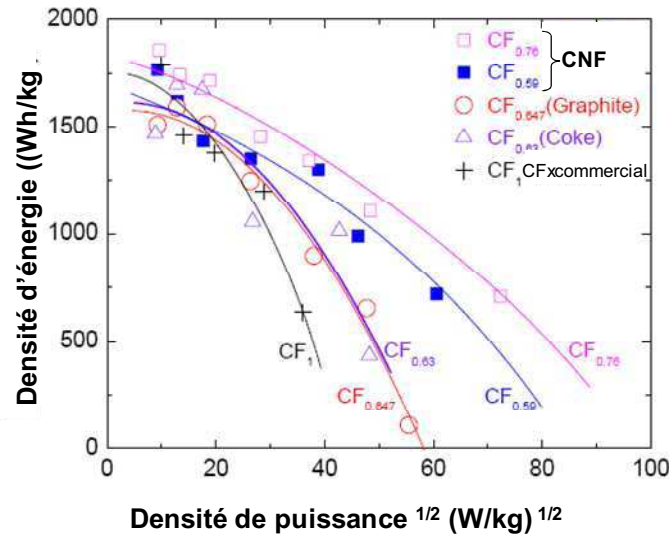


Figure 34 : Diagramme de Ragone de différents carbones fluorés pour des teneurs en fluor comprises entre 0,6 et 0,9

Les performances électrochimiques les plus remarquables développées par les nanofibres fluorées obtenues par fluoration directe concernent plus particulièrement la densité de puissance et la densité de courant maximale accessibles. Une densité de puissance maximale de $8057 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$, ainsi qu'une densité de courant accessible de 6C , ont été obtenues par un échantillon préparé à 465°C par le processus direct ($\text{CF}_{0,86}$). Cette première valeur doit être comparée à $1370 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$, densité de puissance maximale d'une pile au lithium formée à partir d'un coke fluoré par fluoration directe de taux de fluoration $\text{F/C} \sim 1$. La densité maximale accessible associée était de 1C . Les performances électrochimiques des graphites et des coques fluorés pour des taux de fluoration se situant dans la gamme déterminée comme potentiellement intéressante en termes de puissance, entre 0,6 et 0,9, sont comparées dans le diagramme de Ragone de la Figure 34 avec les CNFs fluorées et un produit commercial noté CF_1 . Les densités d'énergie sont comparables pour tous les carbones fluorés tandis que de larges écarts existent pour les densités de puissance. Malgré ses F/C inférieurs aux produits commerciaux, les CNFs fluorées possèdent une densité de puissance largement supérieure.

Cette forte densité de puissance délivrée par des CNFs fluorées peut être expliquée par la présence des parties non fluorées. En effet, selon le Tableau 10 où la proportion des domaines graphitiques (carbone sp^2) a été évaluée par RMN ^{13}C , les parties fluorées des CNFs sont intimement mélangées aux nano-domaines non fluorés au sein même du matériau. Cette nano-structuration, associée également à la dimensionnalité des matériaux fluorés et à la morphologie 1D des nanofibres de carbone fluorées, est favorable à l'obtention de plus fortes densités de puissance. La Figure 35 montre l'évolution de la proportion de carbones graphitiques en fonction de la température de fluoration. Pour se situer dans la zone optimale de fortes densités de puissance, il faut que les nanofibres de carbone fluorées contiennent au minimum 10% de carbone non fluoré.

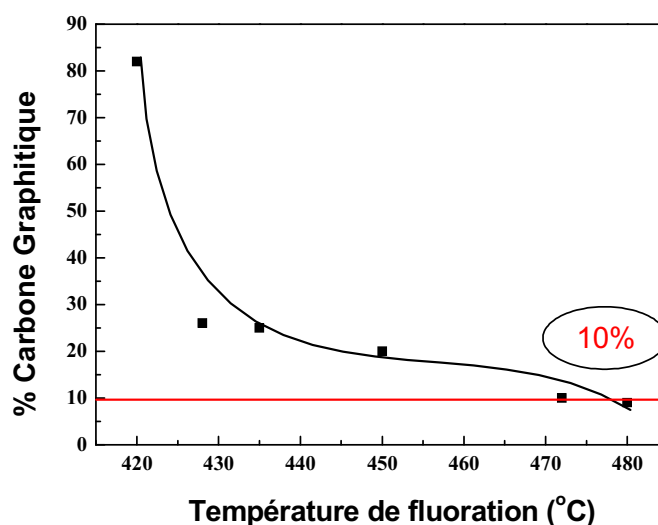


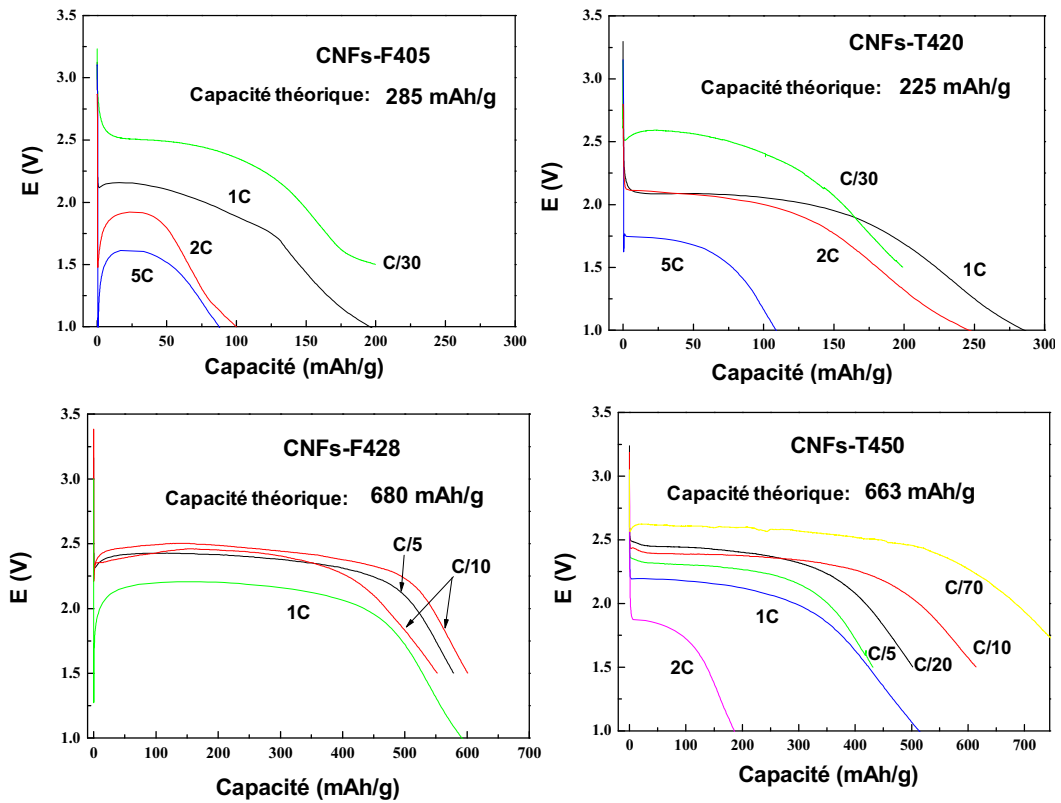
Figure 35 : Evolution du taux de carbone graphitique non fluoré des CNFs fluorées obtenues par F_2 (selon Tableau 10)

Nous avons mis en évidence que la dispersion des domaines graphitiques s'avère plus homogène, à l'échelle nanométrique, lorsque la fluoration est contrôlée par l'utilisation de TbF_4 . Cette particularité générée par la réactivité et la diffusion de fluor

atomique, ainsi que les faibles teneurs en défauts structuraux de type CF_2 , CF_3 et liaisons pendantes doivent permettre une amélioration des performances électrochimiques.

7.2 Comparaison des performances électrochimiques

La Figure 36 présente les courbes de décharge galvanostatique des CNFs fluorées par différentes méthodes. Les décharges sont réalisées et comparées pour des échantillons possédant des taux de fluoration similaires. Deux régimes de décharge peuvent être distingués, à faible densité de courant ($10 \text{ mA/g} \sim \text{C}/70$) et à fort régime de décharge ($\text{C}/20$ à 5C).



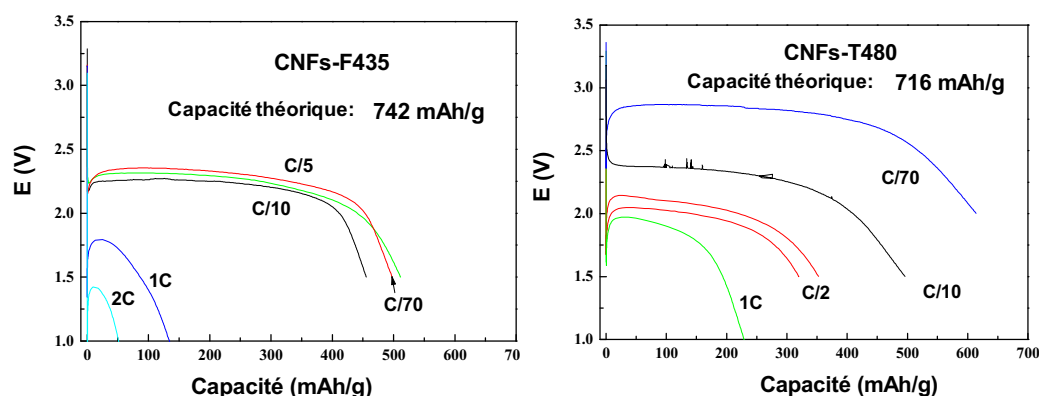


Figure 36 : Décharges galvanostatiques des CNFs fluorées issues des fluorations directe et contrôlée : CNFs-F405, 428, 435 et CNFs-T420, 450 et 480

7.2.1 Décharges galvanostatiques à faible densité de courant

Les tests électrochimiques à faible densité de courant ont été réalisés avec une densité de courant de $10 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, ce qui représente un régime de décharge d'environ C/70. La capacité indiquée est celle relevée lorsque le potentiel atteint 2,0 V. Le Tableau 14 résume les données électrochimiques en termes de capacités théorique ($Q_{\text{théo}}$) et expérimentale (Q_{exp}), potentiel moyen de décharge ($E_{1/2}$), énergie et rendement faradique des deux séries de produits.

CFx			$Q_{\text{théo}}$	$E_{1/2}$	Q_{exp}	Energie spécifique	Rendement faradique
	T_F	F/C	(mAh/g)	(V vs. Li^+/Li)	(mAh/g)	(Wh/kg)	(%)
CNFs - TT_F	420	0,12	225	2,40	200	480	89
	450	0,56	663	2,34	613	1434	92
	480	0,70	741	2,32	614	1425	83
	500	0,91	833	2,21	863	1907	104
CNFs - FT_F	405	0,15	270	2,35	200	470	74
	428	0,59	680	2,44	600	1464	88
	435	0,68	731	2,27	510	1158	70
	472	0,90	829	2,41*	764*	1841*	96

Tableau 14 : Données électrochimiques des composés obtenus par fluoration directe et contrôlée par une densité de courant de $10 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$. (* performances électrochimiques obtenues avec des conditions optimisées à CALTECH)

Les courbes de décharge ne présentent pas de plateau de décharge bien défini pour les CNFs-F405, à cause du faible taux de fluoration. Ceci se traduit par une fixation des atomes de fluor aléatoire sur différents sites ayant des énergies de réduction différentes selon leur environnement. Lorsque le taux croît, un plateau de décharge est alors observé, CNFs-T420 présente un comportement intermédiaire entre CNFs-F405 et les autres échantillons. Dans la série, la capacité expérimentale obtenue est en accord avec la capacité théorique calculée selon les taux de fluoration, plus le rapport F/C est élevé, plus la capacité est importante. La capacité maximale est obtenue pour CNFs-T500, correspondant à un F/C de 0,91 malgré la température de fluoration élevée. Le potentiel de décharge est stable en accord avec la covalence déterminée par RMN du ^{19}F (Figure 20). La légère diminution du potentiel de décharge enregistrée est à corrélérer avec l'augmentation de la quantité de groupements CF_2 .

De façon générale, à taux de fluoration égal, le rendement faradique, la capacité et l'énergie spécifique sont systématiquement plus élevés dans le cas de la fluoration par TbF_4 que par le processus directe. Les faibles teneurs en défauts structuraux de type CF_2 , CF_3 et liaisons pendantes générées par la fluoration contrôlée par TbF_4 sont des paramètres déterminants des propriétés capacitatives. En effet, ces défauts structuraux peuvent constituer des points de blocage pour la diffusion de lithium. Les liaisons dans CF_2 et CF_3 requièrent une énergie trop importante pour être rompue électrochimiquement, mais sont comptabilisées pour le calcul du rendement faradique ; celui-ci s'en trouve amoindri.

7.2.2 Comportement électrochimique à fort régime de décharge

La décharge à fort régime consiste à récupérer un maximum d'énergie dans une pile Li/CF_x délivrée dans un temps minimal. Cette performance intrinsèque aux CNFs

fluorées permet d'ouvrir le champ des applications telles que le domaine spatial pour des piles au lithium à électrode de carbone fluoré.

La Figure 36 montre également les décharges galvanostatiques des composés à fort régime de décharge (C/10 jusqu'à 5C). Il faut rappeler que les nanofibres de carbone fluorées préparées à 465°C sous flux de fluor gazeux dans une pile Li/CF_x peuvent délivrer une densité de courant de 6C et une densité de puissance de 8000 W·kg⁻¹ sachant qu'un produit commercial ne peut délivrer qu'une densité de puissance de 1370 W·kg⁻¹ et être utilisée à une densité de courant maximale de 1C.

Quelle que soit la méthode de préparation, nos tests électrochimiques montrent que tous les composés testés peuvent être utilisés à des densités de courant supérieures ou égales à 1C (Tableau 15). A taux de fluoration égal, les densités de puissance sont proches que ce soit pour la fluoration directe ou la fluoration contrôlée.

CF _x			Q _{théo} (mAh/g)	Densité de courant maximale	Densité de puissance maximale (W.kg ⁻¹)
	T _F	F/C			
CNFs -TT _F	420	0,12	225	5C	1914
	450	0,56	663	2C	2387
	480	0,70	741	1C	1360
	500	0,91	833	5C	6474
CNFS -FT _F	405	0,15	270	5C	2291
	428	0,59	680	2C	2897
	435	0,68	731	1C	1296
	472	0,90	829	4C*	5564*

Tableau 15 : Décharges galvanostatiques à différentes densités de courant des composés obtenus par les fluorations directe et contrôlée (* données obtenues par Rachid Yazami avec des cellules électrochimiques optimisées).

Il faut noter que cette étude comparative a été menée au laboratoire dans des cellules électrochimiques non optimisées pour des tests de puissance. Elle devra être

confirmée par tests effectués par le laboratoire dirigé par Rachid Yazami à Caltech dans des cellules bouton où la composition de l'électrode, le choix des séparateurs et de l'électrolyte ont été optimisés pour des tests de puissance. Les performances réelles devraient être largement supérieures à celles présentées dans ce manuscrit puisque, à titre d'exemple, le composé sous fluoré de taux de fluoration 0,59 a été testé par Rachid Yazami et la densité de puissance maximale atteinte était de $7866 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$ ¹⁷ pour $2897 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$ dans nos conditions. Si on compare les deux carbones fluorés de taux de fluoration 0,9, la plus forte densité de puissance est obtenue pour les composés préparés par fluoration contrôlée avec $6474 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$ pour CNFs-T500 (performance obtenue au laboratoire et donc non optimisée) et $5564 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$ pour CNFs-F472 (données Caltech). Ces résultats laissent espérer une amélioration de la densité de puissance des nanofibres de carbone fluorées grâce à la méthode de fluoration par décomposition d'un agent fluorant solide.

Ces tests électrochimiques ont permis d'une part de confirmer la faible teneur des défauts structuraux dans les échantillons préparés par la décomposition de TbF_4 . Elle permet d'augmenter le taux de fluoration en limitant la formation des groupements CF_2 et CF_3 , ainsi que les liaisons pendantes, ce qui n'est pas envisageable par fluoration directe. Les rendements des piles s'en trouvent améliorés. En termes de puissance, faute de comparaison rigoureuse avec le même protocole, les deux méthodes ne présentent pas d'écart significatif en termes de densité de puissance. Cependant, la dispersion plus homogène des parties fluorées et non-fluorées, ainsi que nos données préliminaires, laissent espérer une amélioration de ces performances à fort régime en optimisant notre procédure de tests.

VIII. Tests tribologiques

L'autre domaine d'applications reconnu pour les carbones fluorés concerne la lubrification. De manière générale, le graphite fluoré commercial, préparé à une température comprise entre 300 et 600°C sous fluor gazeux, présente de bons coefficients de frottement ($\mu = 0,05$ à $0,15$). Ces bonnes propriétés lubrifiantes dépendent étroitement de la structure des carbones fluorés en particulier la nature des liaisons C-F formées, les différentes phases fluorocarbonées obtenues ($(C_2F)_n$ ou $(CF)_n$), et les taux de fluoration du composé¹⁸. Les performances tribologiques dépendent également du facteur de forme des matériaux de départ comme le montre les données sur les nanotubes monocouches ayant subi une fluoration de surface avec des coefficients de frottement extrêmement bas ($0,002 - 0,07$)¹⁹.

Le protocole de test est présenté au chapitre 2, nous avons choisi de tester l'ensemble des nanofibres préparées par la fluoration directe afin de mieux comprendre les propriétés tribologiques ; ensuite, nous comparerons ces propriétés avec les deux échantillons de nanofibres préparées par décomposition du TbF_4 , à savoir CNFs-T420 à faible taux de fluoration et CNFs-T480 à taux de fluoration F/C élevé.

8.1 Propriétés tribologiques des CNFs fluorées obtenues par fluoration directe

La Figure 37 représente les coefficients de frottement en fonction de taux de fluoration obtenus par la méthode de la fluoration directe. L'ajout d'un solvant comme le pentane favorise la formation de la couche de frottement (tribocouche), diminuant ainsi la tension superficielle, avec pour conséquences des coefficients faibles ($0,04 < \mu < 0,06$). Une légère hausse de ces coefficients est néanmoins constatée pour $F/C > 0,6$, elle résulte soit d'une contrainte générée par la courbure des plans fluorocarbonés élevée due à l'accommodation des atomes de fluor, soit à un désordre induit par la fluoration.

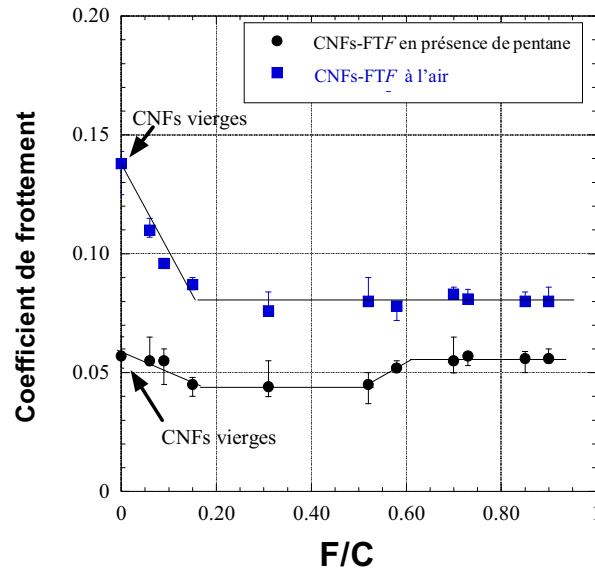


Figure 37 : Coefficients de frottement en fonction de taux de fluoration des CNFs de départ et CNFs-FTF (●) en présence de pentane, (■) à l'air

L'évaporation du solvant entraîne une augmentation du coefficient de frottement. A l'air, deux zones peuvent être distinguées : 1) pour $F/C < 0,15$, le coefficient μ diminue quand F/C augmente. Le processus de fluoration, à faible F/C , est considéré comme un phénomène de surface, permettant de diminuer l'énergie de surface en favorisant le frottement. La valeur minimale est obtenue quand F/C est égale à 0,15 ; 2) pour $F/C > 0,15$, le coefficient se stabilise à μ proche de 0,08. Cette stabilisation traduit le fait qu'à partir de ce taux de fluoration, la fluoration progresse au cœur des nanofibres, l'énergie de surface restant inchangée.

L'insertion des atomes de fluor au sein de la matrice carbonée améliore considérablement les performances tribologiques puisque le coefficient μ diminue de façon significative lorsqu'une faible quantité de fluor est introduite. Les tests ont été effectués sur une centaine de cycles, montrant une stabilité remarquable des coefficients de frottement.

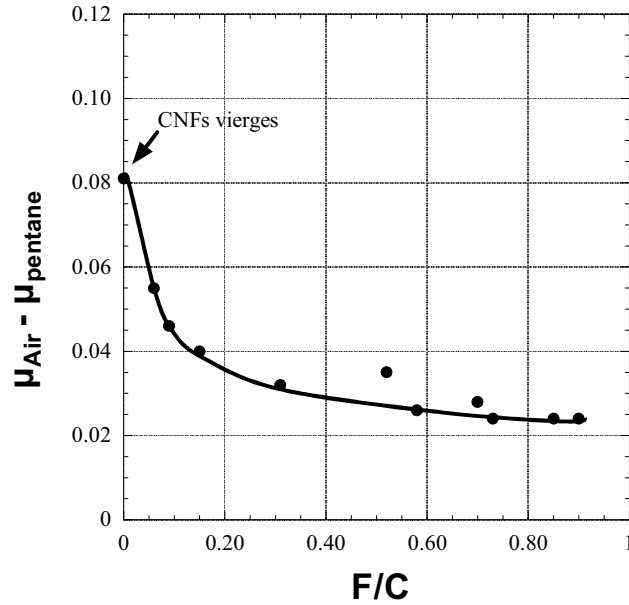


Figure 38 : L'évolution de $\mu_{\text{Air}} - \mu_{\text{pentane}}$ en fonction de taux de fluoration.

La Figure 38 illustre l'évolution de la différence des coefficients de friction dans l'air et dans le pentane ($\mu_{\text{Air}} - \mu_{\text{pentane}}$) en fonction du taux de fluoration des CNFs- FT_F . L'effet de solvant diminue pour $0 < F/C < 0,15$ en raison de la diminution de l'énergie de surface due à la fluoration. La différence $\mu_{\text{Air}} - \mu_{\text{pentane}}$ reste constante pour les F/C supérieurs à 0,15 puisque la fluoration n'est plus surfacique, elle pénètre aux cœurs des nanofibres, et l'énergie de surface n'évolue plus.

Les différents coefficients de frottement très bas s'établissent très rapidement au cours du cyclage. Il y a peu ou pas de période d'initiation (Figure 39) pour former le tribofilm contrairement au cas du graphite fluoré.

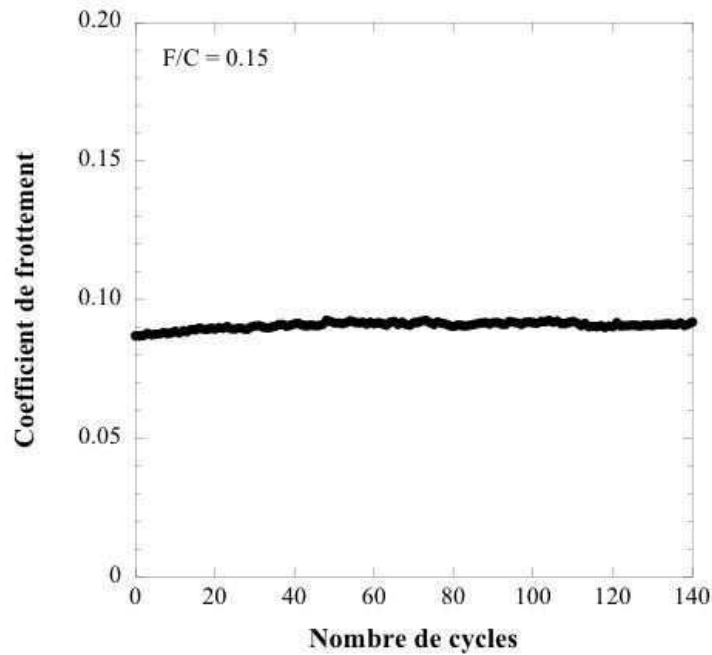


Figure 39 : Evolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycle sans période d'initiation pour CNFs-F405.

L'analyse Raman en particulier du rapport I_D/I_G des CNFs fluorées après les tests tribologiques révèle une détérioration partielle de leurs domaines graphitiques due au processus de frottement.

Les clichés MEB en Figure 40 montrent les nanofibres fluorées déposées avant frottement (a), la longueur et le diamètre moyens étant estimés à 5-6 μm et 0,1 - 0,2 μm respectivement. La couche de dépôt est d'environ 1 μm d'épaisseur présentant un aspect continu avec des ondulations dans la zone de haute pression (b) et (c) ; les nanofibres s'alignent avec la direction de glissement. Après les tests tribologiques, les nanofibres sont détériorées, composées des nanofibres individuelles enchevêtrées entre elles.

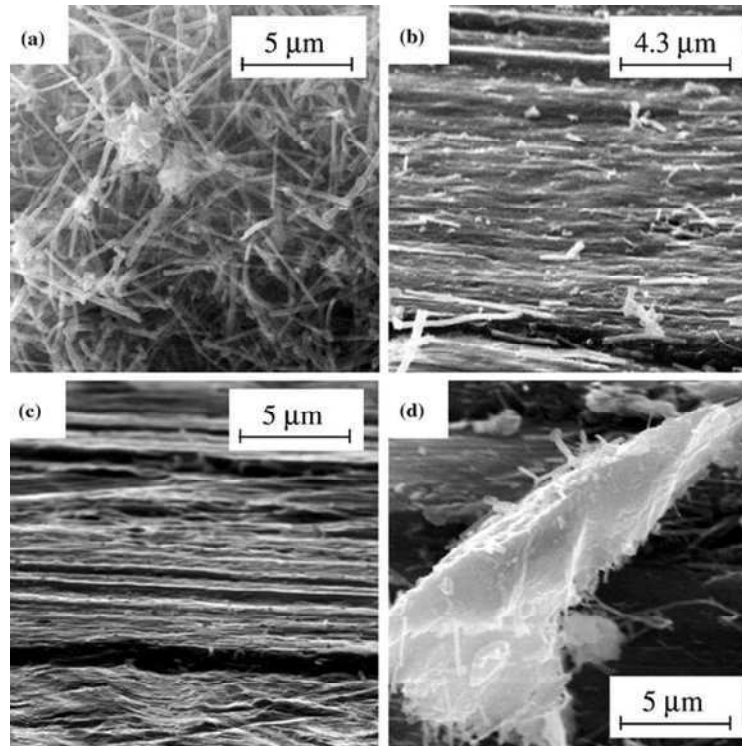


Figure 40 : Images MEB de CNFs-F420 ($F/C = 0,31$) : (a) nanofibres fluorées déposées (hors zone de contact) ; (b) et (c) aspect continu avec ondulation dans la zone de haute pression ; (d) nanofibres enchevêtrées après frottement

8.2 Propriétés tribologiques des CNFs fluorées par fluoration contrôlée : comparaison

Deux échantillons ont subi les tests tribologiques dans les mêmes conditions : CNFs-T420 et CNFs-T500. La Figure 41 représente la comparaison des coefficients de frottement entre les produits issus de ces deux méthodes de préparation. La valeur de μ est très voisine de celles correspondantes aux CNFs- FT_F obtenues par la fluoration directe. Pour CNFs-T420, μ_{Air} est légèrement inférieur à celui de l'échantillon correspondant au même taux (CNFs-F405 ; $F/C = 0,15$) alors que CNFs-T500 présente une valeur μ identique à l'échantillon préparé par fluoration directe. En effet, l'état de la surface étant un paramètre déterminant dans le processus de frottement (l'énergie de surface, l'interaction entre les nanofibres), l'aspect structural avec les différentes phases

formées $(C_2F)_n$ pour CNFs-F405 et $(CF)_n$ pour CNFs-T420 semble n'avoir qu'un rôle secondaire et expliquerait ce léger écart. L'analyse en spectroscopie Raman conduit à un résultat similaire en considérant I_D/I_G par rapport aux résultats issus de la fluoration directe.

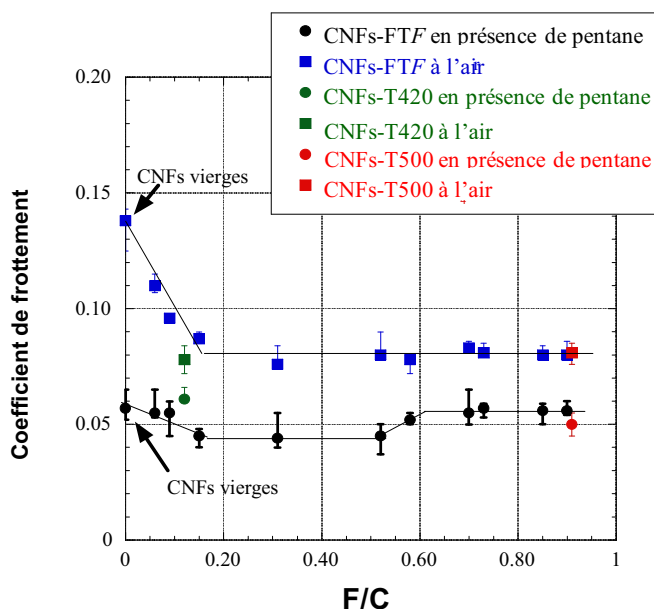


Figure 41 : Coefficients de frottement en fonction du taux de fluoration : comparaison entre les deux méthodes de synthèse

8.3 Discussion

Les performances tribologiques des CNFs fluorées issues des deux méthodes sont similaires, la méthode de synthèse ne s'avère donc pas être un paramètre déterminant. Les paramètres importants, mis en évidence par ces tests, sont les propriétés de surface en particulier l'énergie de surface des nanofibres. Lorsque la surface des nanofibres est entièrement fluorée, l'énergie de surface est abaissée, améliorant les performances tribologiques. L'ajout d'un solvant comme le pentane fait diminuer le coefficient de frottement car, si la fluoration fait baisser l'énergie de surface, le solvant diminue la tension superficielle.

Ces tests ont conduit également à un taux de fluoration optimal pour atteindre le minimum d'énergie de surface avec un F/C de 0,15. Au-delà de cette valeur, la fluoration progresse vers le cœur des nanofibres, et les coefficients de frottement se stabilisent. Les applications en tribologie ne nécessitent donc pas un produit hautement fluoré contrairement aux applications électrochimiques où un maximum de taux de fluoration est souvent le but recherché pour augmenter la capacité. La fluoration sur quelques couches suffira pour d'excellentes performances tribologiques. Cependant, le processus de frottement est susceptible d'arracher les couches superficielles, formant un film sur les pièces mécaniques. Si la fluoration est trop superficielle, le cœur non fluoré des fibres est trop rapidement découvert, conduisant à l'échantillon quasiment brut.

Pour mettre en relief toutes les potentialités des nanofibres en tant que lubrifiants solides, il faut aussi considérer leurs stabilités thermiques et chimiques jusqu'à 450°C. Ainsi, en plus de coefficients de friction très bas (de l'ordre de 0,08), stables en cyclage, ces lubrifiants solides pourront être utilisés à haute température dans un domaine où les produits commerciaux actuels trouvent leurs limites.

IX. Conclusion

Grâce à la réactivité et à la diffusion du fluor atomique F^\bullet généré par la décomposition thermique de TbF_4 , la phase la plus dense en fluor est directement obtenue par fluoration contrôlée contrairement au processus utilisant F_2 moléculaire, durant lequel $(C_2F)_n$ est formée comme intermédiaire. Les équilibres $F_2 \rightleftharpoons 2F^\bullet$ et $TbF_4 \rightleftharpoons TbF_3 + F^\bullet$ permettent de réguler l'apport de F^\bullet . Ces conditions génèrent un taux de défauts structuraux significativement réduit par rapport à la fluoration directe.

Les processus électrochimiques, lorsque les nanofibres fluorées sont utilisées comme matériaux d'électrode, sont particulièrement sensibles à ces variations du taux de défaut. Par ce biais, les performances peuvent être améliorées de façon notable. Un autre avantage de la fluoration contrôlée réside dans la distribution homogène des domaines graphitiques dans la matrice fluorocarbonée. Les chemins de conduction sont favorisés à condition de maintenir 10% de carbone non-fluorés et des densités de puissances élevées peuvent alors être obtenues.

Les propriétés tribologiques ne dépendent quant à elles que du taux de fluoration, et non de la méthode de synthèse. Lorsque 15% des atomes de carbone sont liés au fluor par liaisons covalentes, les coefficients de friction se stabilisent à des valeurs très faibles (0,06 – 0,08), indépendamment du type structural formé, $(CF)_n$ ou $(C_2F)_n$ ou de la quantité de défauts.

Souvent expliqués par un glissement aisé des plans fluorocarbonés dû à la répulsion des atomes de fluor, les excellentes propriétés tribologiques des carbones fluorés font aussi intervenir des interactions de surface, mises en évidence par nos mesures sur les nanofibres fluorées. En plus de coefficients de friction très bas, les nanofibres montrent une stabilité de ces valeurs en cyclage, sans période d'initiation. Une voie pour réduire encore ces coefficients de friction consiste à utiliser un solvant comme le pentane pour réduire la tension superficielle.

Les résultats prometteurs sur les nanofibres, tant en électrochimie qu'en tribologie, nous ont amené à considérer aussi le facteur de forme du nanocarbone. La sous-fluoration est-elle aussi efficace sur des objets lamellaires comme les nanodisques ? Le roulement des nanofibres doit-il être invoqué pour expliquer les performances tribologiques ? En d'autres termes, des nanodisques présenteront-ils des coefficients de

friction similaires ou supérieurs aux CNFs ? La fluoration contrôlée par TbF_4 a donc été extrapolée à un mélange de nanocônes/disques pour avancer sur la compréhension des propriétés des nanocarbones fluorés.

Références :

- 1 A.V. Okotrub, N.F. Yudanov, A.L. Chuvilin, I.P. Asanov, Yu.V. Shubin, L.G. Bulusheva, A.V. Gusel'nikov, I.S. Fyodorov, "Fluorinated cage multiwall carbon nanoparticles" *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, 322, 231-6
- 2 M. Dubois, Thèse " Contribution à l'étude de l'intercalation électrochimique de cations alcalins dans des structures d'accueil carbonées (parasexiphénylène, polyparaphénylène et matériaux dérivés de sa pyrolyse), **1999**, Université Henri Poincaré Nancy 1
- 3 F. Chamssedine, M. Dubois, K. Guérin, J. Giraudet, F. Masin, D. A. Ivanov, L. Vidal, R. Yazami, A. Hamwi, "Reactivity of Carbon Nanofibers with Fluorine Gas" *Chem. Mater.*, **2007**, 19 (2), 161-172
- 4 E. Unger, M. Liebau, G.S. Duesberg, A.P. Graham, F. Kreupl, R. Seidel, W. Hoenlein, "Fluorination of carbon nanotubes with xenon difluoride" *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, 399, 280-3
- 5 N. S. Chilingarov, J. V. Rau, L. N. Sidorov, L. Bencze, A. Popovic, V. F. Sukhoverkhov, "Atomic fluorine in thermal reactions involving solid TbF₄" *J. Fluor. Chem.*, **2000**, 104, 291-5
- 6 T. Nakajima, N. Watanabe, "Graphite fluorides and carbon-fluorine compounds", Boca Raton Ann Arbor Boston: CRC Press, **1991**
- 7 F. Tuinstra, J. L. Koenig, "Raman spectrum of graphite" *J. Chem. Phys.*, **1970**, 53(3), 1126
- 8 A.M. Panich, "Nuclear magnetic resonance study of fluorine-graphite intercalation compounds and graphite fluorides" *Syn. Mater.*, **1999**, 100, 169-85
- 9 M. Dubois, K. Guérin, J.P. Pinheiro, Z. Fawal, F. Masin, A. Hamwi, "NMR and EPR studies of room temperature highly fluorinated graphite heat-treated under fluorine atmosphere" *Carbon*, **2004**, 42(10), 1931-40
- 10 J. Giraudet, M. Dubois, K. Guérin, J.P. Pinheiro, A. Hamwi, W.E.E. Stone, P. Pirotte, F. Masin, "Solid-state F-19 and C-13 NMR of room temperature fluorinated graphite and samples thermally treated under fluorine: Low-field and high-resolution studies" *J. Solid State Chem.*, **2005**, 118, 1262-8
- 11 C.A. Wilkie, G. Yu, D.T. Haworth, "Solid-state C-13 NMR and F-19 NMR spectra of some graphite fluorides" *J. Solid. State Chem.*, **1979**, 30, 197-210

12 C. Delabarre, Thèse “Etude de la synthèse et du traitement thermique sous fluor de fluorures de graphite préparés à température ambiante. Applications dans le stockage électrochimique de l’énergie, **2005**, Université Blaise Pascal

13 M. Dubois, J. Giraudet, K. Guérin, A. Hamwi, F. Masin, “EPR and solid-state NMR studies of poly(dicarbon monofluoride) (C₂F)_n” *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 110, 11800-8

14 J. Giraudet, M. Dubois, A. Hamwi, W. E. E. Stone, P. Pirotte, F. Masin, “Solid-State NMR (¹⁹F and ¹³C) Study of Graphite Monofluoride (CF)_n: ¹⁹F Spin–Lattice Magnetic Relaxation and ¹⁹F/¹³C Distance Determination by Hartmann–Hahn Cross Polarization” *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109 (1), 175-181

15 J.C. Scott, P. Pfluger, M.T. Krounbi, G.B. Street, “Reparation and characterization of neutral and oxidized polypyrrole films” *Mol. cryst. and liq. cryst.*, **1982**, 83, 1285-96

16 F. Chamssedine, D. Claves, “A kinetic, morphological and mechanistic approach of the fluorination of multiwall carbon nanotubes” *Chem. Phys. Lett.*, **2008**, 454, 252-6

17 R. Yazami, A. Hamwi, K. Guérin, Y. Ozawa, M. Dubois, J. Giraudet, F. Masin, “Fluorinated carbon nanofibres for high energy and high power densities primary lithium batteries” *Electrochem. Comm.*, **2007**, 9, 1850-5

18 P. Thomas, K. Delbé, D. Himmel, J.L. Mansot, F. Cadoré, K. Guérin, M. Dubois, C. Delabarre, A. Hamwi, “Tribological properties of low-temperature graphite fluorides. Influence of the structure on the lubricating performances” *J. Phys. Chem. Solid.*, **2006**, 67, 1095-9

19 R.L. Vander Wal, K. Miyoshi, K.W. Street, A.J. Tomasek, H. Peng, Y. Liu, J.L. Margrave, V.N. Khabashesku, “Friction properties of surface-fluorinated carbon nanotubes” *Wear*, **2005**, 259, 738-43

Chapitre 4 : Fluoration des nanocônes/nanodisques de carbone

Sommaire : Chapitre 4

I. Présentation des nanocônes/nanodisques utilisés	- 161 -
1.1 Les nanocônes/nanodisques non graphitisés (CNDs-R)	- 161 -
1.2 Les nanocônes/nanodisques de carbone graphitisés (CNDs-G).....	- 163 -
II. Etudes préliminaires de la fluoration des CNDs-R.....	- 164 -
2.1 Analyse thermogravimétrique sous fluor	- 164 -
2.2 Evolution de la pression relative de fluor au cours de la réaction de fluoration	- 166 -
III. Effet de la graphitisation sur la fluoration des nanocônes/nanodisques de carbone.....	- 168 -
3.1 CNDs-R et CNDs-G fluorés.....	- 169 -
3.2 Propriétés électrochimiques	- 170 -
3.3 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	- 174 -
3.4 Microscopie à Force Atomique (AFM).....	- 176 -
3.5 Caractérisations structurales par DRX et spectroscopie Raman	- 181 -
3.6 RMN ^{13}C et ^{19}F solide	- 182 -
3.7 Etude RPE	- 184 -
3.8 Discussion	- 186 -
IV. Fluoration par TbF_4 des CNDs graphitisés	- 188 -
4.1 Caractérisation structurale.....	- 189 -
4.2 Morphologie	- 191 -
4.3 Discussion	- 193 -
V. Applications.....	- 194 -
VI. Conclusion partielle	- 197 -

I. Présentation des nanocônes/nanodisques utilisés

1.1 Les nanocônes/nanodisques non graphitisés (CNDs-R)

Le produit étudié est directement issu de la pyrolyse d'huiles lourdes sans aucun post-traitement. Ils seront nommés CNDs-R. D'après les données du producteur (N-Tec Norway), ce produit brut consiste en un mélange de cônes et de disques de carbone de tailles nanométriques dont la proportion est 20 et 70% en masse respectivement (Figure 1) ; 10% de carbone amorphe sont également présents et confirmés par les images MEB. La Figure 1 illustre cette distribution et révèle que les nanocônes présentent différents angles de sommet (voir flèches pointant quelques nano-objets intéressants) dus à l'incorporation de différents nombres de pentagones dans le réseau carboné (*cf.* Chapitre 1). De plus, certaines impuretés peuvent être présentes dans l'échantillon comme le fer (257 ppm), le silicium (85 ppm), le calcium (65 ppm) et l'aluminium (34 ppm).

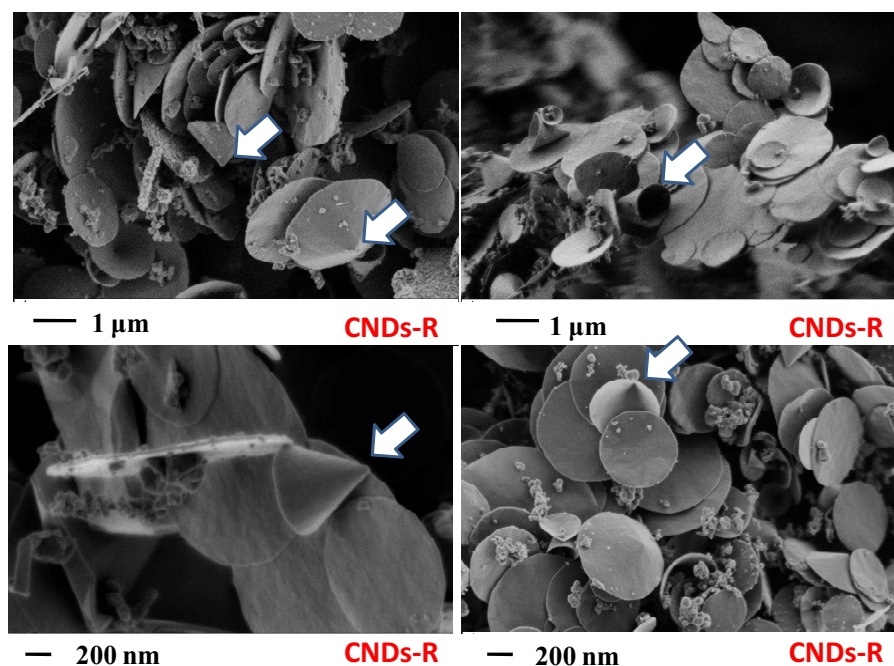


Figure 1 : Clichés des CNDs à différents agrandissements. Les flèches pointent les nanocônes de carbone de différents angles de sommet.

La Figure 2 représente la distribution statistique des diamètres des cônes et disques, ainsi que leurs épaisseurs (données producteur confirmées par nos mesures MEB et AFM). Selon ces statistiques, la distribution en diamètre des nanocônes et nanodisques est assez large, variant de 0,5 à 2,8 μm et de 0,8 à 3,2 μm , respectivement. La fréquence la plus élevée pour les nanocônes se trouve vers 1 μm de diamètre tandis que pour les nanodisques, la distribution est plus dispersée, les diamètres les plus présents étant compris entre 1,0 à 1,6 μm . Les épaisseurs des cônes et des disques varient entre 15 à 65 μm pour une épaisseur la plus présente située vers 35 μm .

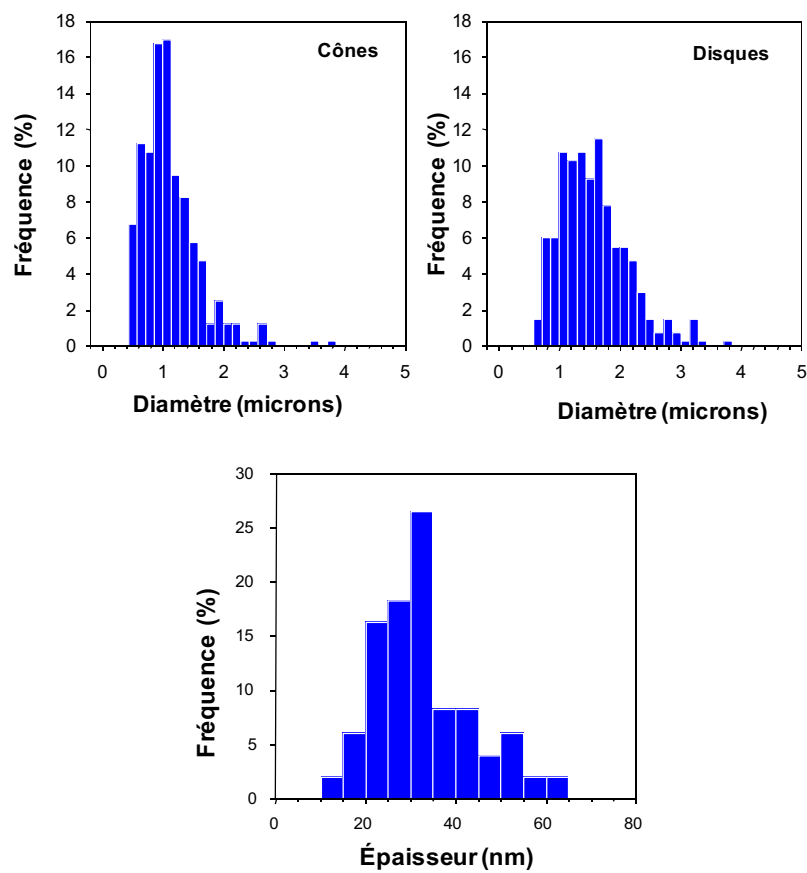


Figure 2 : Distribution statistique des diamètres des cônes et des disques, ainsi que leur épaisseur (données producteur)

Afin d'accroître le degré d'ordre et d'éliminer les impuretés, un traitement thermique a été appliqué.

1.2 Les nanocônes/nanodisques de carbone graphitisés (CNDs-G)

Un traitement thermique à 2700°C sous argon a été appliqué par le fabricant. Il permet, d'une part, l'élimination des impuretés présentes dans l'échantillon brut, et d'autre part, la graphitisation de matériau se traduisant par une augmentation de la dimension des domaines cristallisés. Par DRX, la longueur de cohérence des CNDs-G suivant l'axe c est de 39 nm. Cette longueur est identique, aux incertitudes de mesures près, à l'épaisseur des nanodisques. Selon cette direction, l'ordre sur la quasi-totalité des plans est établi. La longueur de cohérence selon l'axe a , déterminée par spectroscopie Raman, est voisine de 37 nm.

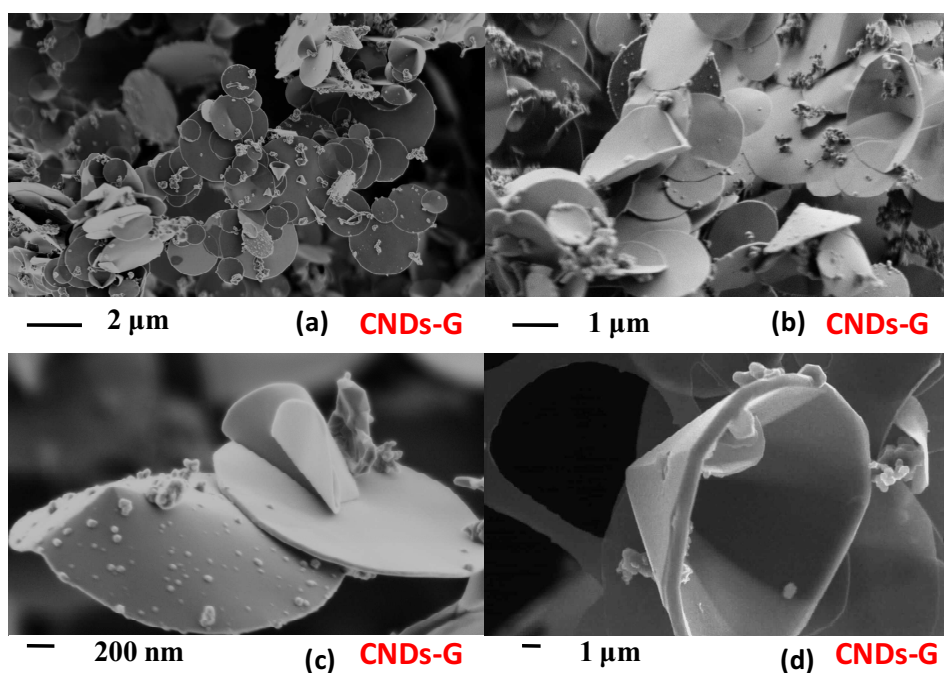


Figure 3 : Images MEB des CNDs traités à 2700°C sous argon à différentes échelles d'agrandissement.

Les images MEB des CNDs-G soulignent que le traitement thermique modifie peu la géométrie des nanocônes/nanodisques. Le diamètre moyen est centré à 1,5 µm pour les nanodisques et à 1,0 µm pour les nanocônes. Ces valeurs

ont été obtenues en prenant un maximum de données MEB. Il faut néanmoins remarquer que la symétrie des cônes est perturbée par le post-traitement. Le sommet peut se déplacer vers le bord du cône ; des « cônes » à deux sommets ont également été vus par MEB. Ces observations suggèrent une conversion des cônes en disques, ou plutôt un aplatissement (Figure 3 b). Nous n'avons pas pu quantifier cette conversion, fautes de données suffisantes. Enfin, des facettes apparaissent sur les cônes (Figure 3 d).

Ce mélange de nanocônes/nanodisques de carbone n'a jamais été étudié pour la fluoration, la compréhension du comportement (autrement dit la réactivité) de ce matériau, vis-à-vis du fluor moléculaire était donc nécessaire, l'objectif étant de vérifier si les cônes et les disques présentent une réactivité différente et de définir les températures de fluoration pour obtenir différents taux de fluoration F/C. Pour cela, nous avons choisi d'étudier dans un premier temps les CNDs non traités (CNDs-**R**). Deux techniques originales ont été développées, à savoir l'analyse thermogravimétrique sous fluor moléculaire et le suivi en température de la pression relative de fluor dans le réacteur en présence de nanocarbone.

II. Etudes préliminaires de la fluoration des CNDs-R

2.1 Analyse thermogravimétrique sous fluor

Cette technique permet un suivi en temps réel *in situ* de la fluoration par la prise de masse du carbone converti en CF_x . L'atmosphère est un flux de fluor dilué à 15% en volume en mélange avec du diazote. Un thermogravimètre Netzsch a été utilisé (localisé sur le site Comurhex de Pierrelatte). La température est portée jusqu'à 450°C avec une vitesse de montée de 2°C par minute.

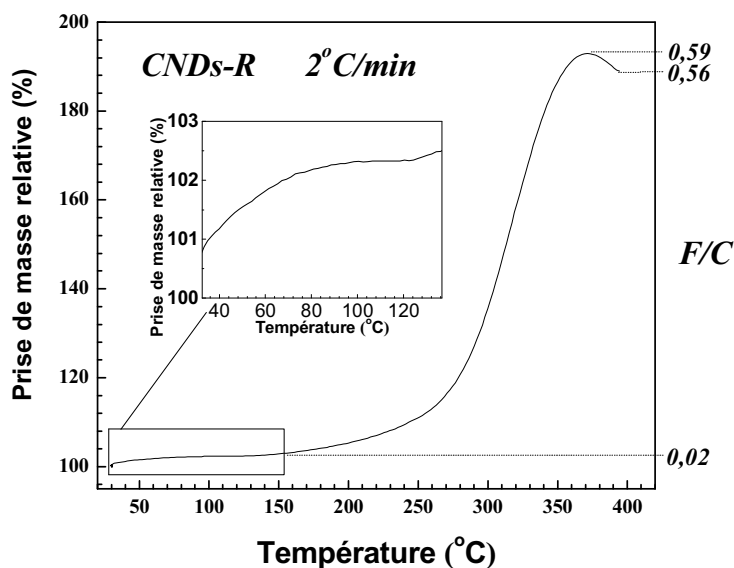


Figure 4 : ATG sous fluor dilué de CNDs jusqu'à 450°C

La courbe ATG sous fluor dilué peut être séparée en trois parties : 1) entre la température ambiante et 150°C, la teneur en fluor augmente légèrement (voir agrandissement de la Figure 4), impliquant probablement la fluoration des carbones amorphes (10% en masse) présents dans les CNDs ; quand la température de fluoration atteint 150°C, un rapport F/C de 0,02 est obtenu par prise de masse ; 2) à partir de 150°C, la courbe ATG augmente rapidement et régulièrement indiquant l'efficacité de la fluoration dans cette zone de température. La régularité de la courbe ATG nous enseigne également qu'aucune distinction n'est à signaler entre la réactivité des nanocônes et des nanodisques, la fluoration étant simultanée. Dans le cas contraire, des pentes différentes auraient pu être observées. Le maximum est repéré à 380°C avec un F/C de 0,59 ; 3) si la température de réaction dépasse 380°C, la courbe ATG décroît signifiant une perte de masse des CNDs. Deux phénomènes entrent alors en compétition : d'un côté la fluoration continue, mais la décomposition se produit également avec la formation des groupements volatiles tels que CF_4 , C_2F_6 , entraînant par conséquent une perte de masse.

L'ATG sous fluor dilué indique dans un premier temps le domaine de

température où la fluoration est efficace, il est compris entre 150 à 350°C ; après cette température, une décomposition partielle des CNDs s'avère prédominante. Afin de confirmer ces résultats, une autre technique *in situ* fût également utilisée, qui consistait en un suivi en temps réel de la pression relative de fluor lors de la réaction de fluoration.

2.2 Evolution de la pression relative de fluor au cours de la réaction de fluoration

Cette technique d'analyse consiste à mesurer la pression de fluor gazeux lors du processus de fluoration. 80 mg de CNDs-**R** sont placés dans une nacelle de nickel passivé introduite dans le réacteur constitué en Monel fermé hermétiquement. Une vide primaire est ensuite appliquée sur cet ensemble en montant simultanément la température jusqu'à 200°C, la température étant maintenue pendant 30 min. Cette procédure vérifie l'étanchéité du dispositif et permet d'éliminer les traces d'humidité sur l'échantillon. Le fluor est ensuite introduit avec une pression de 1090 mbar (1,076 atm) ; la vitesse de montée appliquée est extrêmement lente, 0,1°C par minute. La température de palier est fixée à 450°C, par ce fait, la mesure de la pression relative de fluor se situe dans une gamme de température comprise entre 200°C et 450°C. Comme le fluor moléculaire est introduit à 200°C, et selon les résultats de l'ATG sous fluor dilué, les carbones amorphes réagissent immédiatement avec le fluor à cette température ; la consommation initiale de fluor se traduit par une diminution de la pression relative de fluor (Figure 5). La consommation est régulière jusqu'à 320°C, signifiant une fluoration simultanée des nanocônes et nanodisques. La pente de la courbe de pression relative en fonction de la température change à partir de 320°C, elle devient plus faible indiquant un changement de la vitesse de la consommation de fluor ou la création d'espèces gazeuses. A partir de cette

température, la décomposition partielle entre en compétition avec la fluoration et la seconde hypothèse est retenue. La température est ensuite maintenue à 450°C pendant 26 heures ; durant ce processus, la pression ré-augmente due à la décomposition des CNDs en formant CF_4 (g), C_2F_6 (g),...

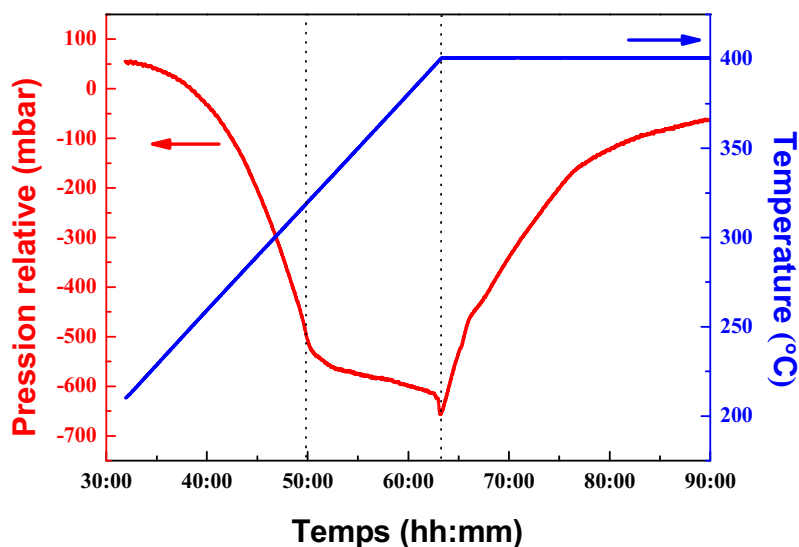


Figure 5 : Evolution de la pression relative de fluor moléculaire et de la température en fonction du temps de fluoration

Ces deux techniques originales en utilisant une approche *in situ* pour suivre la fluoration permettent dans un premier temps de confirmer que la fluoration élimine tout d'abord les carbones amorphes présents dans les échantillons. Le domaine d'efficacité de la fluoration se situe entre 150 à 380°C. De plus, les nanocônes et les nanodisques réagissent simultanément avec le fluor, aucune distinction n'est signalée.

Néanmoins, des conditions différentes de fluoration sont à noter pour ces deux expériences. Pour l'ATG sous fluor, l'atmosphère ne contient que 15% de fluor moléculaire alors que la mesure de pression relative utilise le fluor moléculaire pur à une atmosphère. La montée en température est plus rapide pour l'ATG sous fluor (2°C/min) par rapport à la mesure de pression relative (0,1°C/min). Malgré ces différences, les résultats qualitatifs sont concordants.

Les études préliminaires ont permis de définir quelques points de température pour les études par fluoration directe des CNDs-**R** (Figure 6). Les températures de fluoration choisies sont comprises entre 200 et 350°C. Pour la fluoration des CNDs traités à 2700°C, la graphitisation implique une température nécessaire pour obtenir un taux de fluoration similaire systématiquement supérieur au cas des CNDs-**R**. L'effet de la graphitisation joue un rôle important dans un processus de fluoration. Nous avons donc étudié ce phénomène en comparant les produits fluorés issus de CNDs bruts et traités.

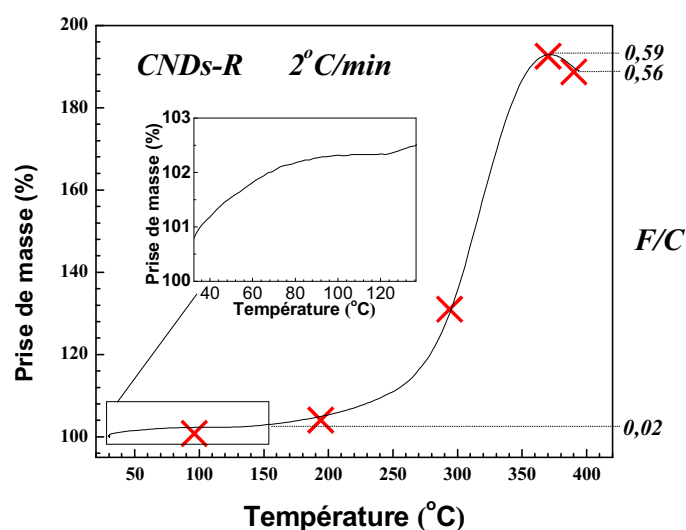


Figure 6 : Choix des températures de fluoration pour la suite de l'étude (x)

III. Effet de la graphitisation sur la fluoration des nanocônes/nanodisques de carbone

L'approche de cette étude est originale puisque les tests électrochimiques de ces produits fluorés ne sont plus considérés seulement comme une application mais une méthode de caractérisation sensible à l'environnement des liaisons C-F. De plus, les performances électrochimiques qu'un carboné fluoré délivre dans une pile au lithium dépendent étroitement de la structure des fluorocarbones. La présence d'un nombre important de défauts structuraux de type CF₂ et CF₃

détériorer les performances des piles. Les géométries sous forme de cônes et de disques génèrent une quantité importante de bords des plans ; ceux-ci sont plus réactifs dans un processus de fluoration et forment préférentiellement des groupements CF_2 et CF_3 qui sont inactifs électrochimiquement. Les tests électrochimiques reflètent donc indirectement les propriétés structurales des matériaux en plus de l'environnement des liaisons C-F rompues.

La présentation de l'étude va donc débuter avec une comparaison des performances électrochimiques à faible densité de décharge ($10 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$), puis une série de techniques de caractérisation classiques, telles que la RMN, la RPE etc., complètera les études comparatives.

3.1 CNDs-R et CNDs-G fluorés

Le Tableau 1 récapitule les échantillons obtenus par fluoration directe. La durée de la réaction était fixée à trois heures, un débit de fluor gazeux constant de 12 ml/min fût utilisé. Pour simplifier l'écriture, les échantillons fluorés sont notés **R- T_F** pour les CNDs bruts et **G- T_F** pour les CNDs graphitisés. Les taux de fluoration ont été évalués par prise de masse. Les échantillons possédant des taux de fluoration similaires ont été choisis pour la comparaison.

CNDs-R	F/C ($\pm 0,02$)	CNDs-G	F/C ($\pm 0,02$)
R-280	0,17	G-450	0,14
R-300	0,51	G-480	0,48
R-340	0,78	G-500	0,78

Tableau 1 : Echantillons synthétisés par fluoration directe et sélectionnés pour l'étude de l'effet de la graphitisation.

En préambule, on peut constater que pour obtenir un F/C similaire, les CNDs-G nécessitent une température de fluoration supérieure à celle des CNDs-R d'au moins 160°C.

3.2 Propriétés électrochimiques

La Figure 7 montre les courbes de décharge galvanostatiques à $10 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ des deux types de CNDs fluorés obtenues par fluoration directe. Pour la série des CNDs bruts, à faible taux de fluoration, c'est-à-dire **R-280** à F/C égal à 0,17, la potentiel de décharge diminue continuellement sans plateau défini. La forme de la courbe de décharge galvanostatique est directement reliée aux sites de fixation des atomes de fluor pour les ions lithium solvatés. En raison du faible rapport F/C dans cet échantillon, l'environnement où se trouvent ces liaisons C-F est, à ce stade, inhomogène et plus ou moins fluoré. La présence des atomes de carbone non fluorés au voisinage des liaisons C-F provoque un affaiblissement de la covalence par hyperconjugaison (*cf.* Chapitre 1). Cette fixation aléatoire des atomes de fluor résulte en une multitude liaisons C-F plus ou moins covalentes, entraînant ainsi différentes énergie pour les rompre. Ce phénomène se traduit lors du processus de décharge par une dispersion importante de potentiel de décharge et donc par une diminution continue du potentiel. En considérant le profil de potentiels, le potentiel moyen (Tableau 2), obtenu à la moitié de la capacité de décharge, n'est pas représentatif dans le cas de **R-280** car le système est hors équilibre électrochimique.

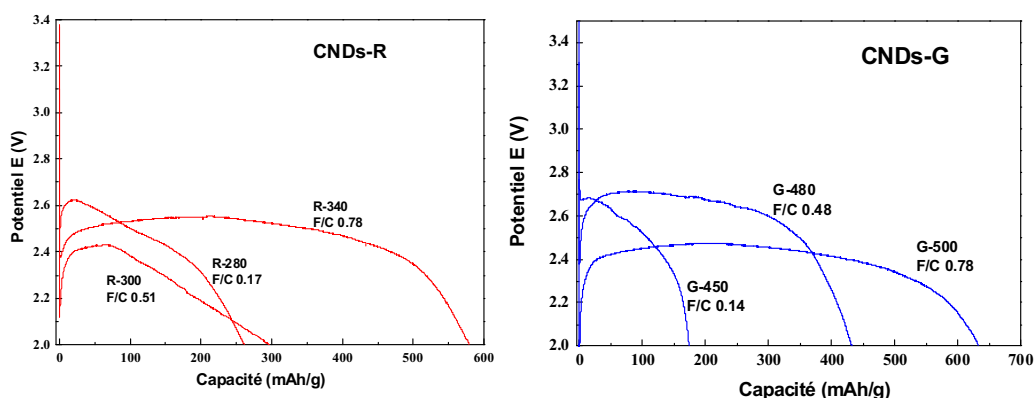


Figure 7 : Courbes de décharge galvanostatiques à $10 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ des **R- T_F** et **G- T_F** issus de la fluoration directe.

Quand le taux de fluoration atteint 0,51 pour une température de fluoration 300°C (**R-300**), un court plateau a pu être observé avant que la courbe ne diminue de façon continue ; le potentiel moyen de décharge $E_{1/2}$ a pu être déterminé. Cependant, l'incertitude au cours des tests sur cet échantillon est relativement importante, même en réalisant un nombre de tests élevé (sept décharges). L'écart important alors observé entre les mesures indique que les CNDs-R fluorés à 300°C sont toujours inhomogènes, impliquant que l'équilibre électrochimique n'est toujours pas atteint.

Pour l'échantillon le plus fluoré (0,78 à $T_F = 340^\circ\text{C}$), après la chute ohmique initiale, un plateau de décharge a pu être observé, le potentiel de décharge stable montre une covalence similaire pour l'ensemble des liaisons C-F, en d'autres termes, un environnement très proche. La capacité expérimentale obtenue est proche de la valeur théorique indiquant que la plupart des atomes de fluor (72%) est impliquée dans le processus électrochimique. De plus, la reproductibilité est obtenue pour cet échantillon. Ces résultats suggèrent qu'à ce taux de fluoration, le système permet l'établissement de l'équilibre électrochimique dynamique.

Les mêmes tests ont été réalisés pour la série des CNDs graphitisés fluorés. Pour des raisons similaires à celles développées pour l'autre série, la courbe de décharge de **G-450** avec un taux de fluoration de 0,14 ne présente pas de plateau bien défini. A ce faible taux de fluoration, les propriétés électrochimiques sont similaires pour les deux séries malgré le traitement de graphitisation. Cependant, l'échantillon **G-480** donne lieu à un plateau de décharge bien défini contrairement à **R-300** de taux de fluoration similaire. L'incertitude relative des données électrochimiques obtenues par plusieurs mesures sur cet échantillon est faible, indiquant l'homogénéité de ce matériau. La graphitisation permet donc, grâce à une meilleure organisation structurale initiale

des nanocônes/nanodisques de conserver en partie cet ordre après fluoration. Le rendement faradique est maximal, confirmant ainsi la dispersion homogène des atomes de fluor. Enfin, pour le rapport F/C le plus élevé (0,78 pour **G-500**), une courbe similaire de décharge a été obtenue quel que soit le matériau de départ, avec ou sans graphitisation.

Echantillons	R-280	R-300	R-340	G-450	G-480	G-500
F/C	0,17	0,51	0,78	0,14	0,48	0,78
$E_{1/2}$ (V)	2,55±1%	2,26±3%	2,42±3%	2,54±2%	2,60±6%	2,41±1%
OCV (V)	3,42±1%	3,34±1%	3,24±4%	3,33±3%	3,21±5%	3,19±9%
η (V)	0,87±1%	1,08±3%	0,79±4%	0,79±14%	0,61±25%	0,78±32%
Ω (V)	---	---	2,32±2%	---	2,09±3%	2,07±6%
Capacité théorique (mAh·g ⁻¹)	296	631	779	256	609	779
Capacité expérimentale (mAh·g ⁻¹)	279±6%	292±34%	551±3%	110±57%	447±8%	562±13%
Densité d'énergie (Wh·kg ⁻¹)	709±6%	658±37%	1357±9%	370±32%	1159±11%	1394±17%
Rendement faradique (%)	81±5%	46±35%	72±2%	53%±15%	73%±9%	72%±10%

Tableau 2 : Données électrochimiques des deux séries $R-T_F$ et $G-T_F$ extraites des courbes de décharge galvanostatique.

Afin de faciliter la comparaison, le Tableau 2 récapitule les résultats des tests galvanostatiques, à savoir le potentiel moyen de décharge ($E_{1/2}$), le potentiel à circuit ouvert (OCV), la surtension η , la chute ohmique Ω au début du processus de décharge, les capacités théoriques et expérimentales, la densité de puissance et le rendement faradique.

La valeur d'OCV reflète l'activité des atomes de fluor fixées au matériau lors de l'équilibre électrochimique. Quel que soit le matériau de départ, sa diminution avec l'augmentation de la température de réaction est corrélée avec la progression des zones fluorées dans les échantillons. La série des $G-T_F$, comparée

aux $\mathbf{R-T_F}$, indique une diminution de l'activité du fluor fixé due à la graphitisation des CNDs.

La chute ohmique, qui révèle le caractère isolant du matériau actif et le retard qui en résulte pour la percolation en dépit de la formulation de l'électrode, ne sera discutée que pour la série $\mathbf{G-T_F}$, l'autre série étant hors équilibre dans 2 cas sur 3. Elle n'apparaît qu'à partir de $\mathbf{G-480}$ avec un taux de fluoration élevé. La dispersion des domaines non fluorés dans les CNDs peut contribuer à une meilleure conductivité électronique intrinsèque. Ainsi, cette morphologie favorise les chemins de conduction électronique lors de la décharge en s'additionnant au conducteur électronique externe, graphite (*cf.* Chapitre 2). Une telle dispersion n'est pas maintenue longtemps lorsque F/C augmente et une chute ohmique initiale est alors observable.

La surtension cathodique η est déduite à partir de la différence entre les valeurs d'OCV et le potentiel moyen de décharge $E_{1/2}$. Les paramètres qui influencent cette valeur sont multiples tels que le rapport F/C , la cohérence structurale (La et Lc), et les défauts structuraux CF_2 , CF_3 et liaisons pendantes. Ces paramètres peuvent en effet perturber la diffusion des ions lithium solvatés durant le processus électrochimique. L'évolution de ce paramètre dans les séries $\mathbf{R-T_F}$ et $\mathbf{G-T_F}$ n'est pas régulière, indiquant que le taux de fluoration n'est pas le seul paramètre à prendre en compte pour expliquer une telle évolution. Nous reviendrons sur cette surtension après la caractérisation physico-chimique.

Une amélioration significative des performances électrochimiques a pu être obtenue pour un rapport F/C intermédiaire, à savoir pour $\mathbf{G-480}$ comparé à $\mathbf{R-300}$, en ce qui concerne le rendement faradique, la densité de puissance et la reproductibilité. Cependant, les rendements faradiques restent similaires pour les taux de fluoration les plus élevés quel que soit le matériau de départ ($\mathbf{R-340}$ et $\mathbf{G-500}$). Comme dans le cas de la surtension, plusieurs paramètres interviennent,

tels que les défauts structuraux et la cohérence structurale.

Afin d'éclaircir ces points, des caractérisations plus approfondies sont nécessaires : d'un côté, la MEB, l'AFM et la DRX afin d'extraire des informations structurales et morphologiques, et de l'autre, la RMN du ^{13}C et ^{19}F et la RPE, permettant la mise en évidence des défauts structuraux de type CF_2 , CF_3 et les liaisons pendantes (LP).

3.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Nous avons choisi de montrer uniquement les images MEB des échantillons possédant le taux de fluoration le plus élevé, à savoir **R-340** ($\text{F/C} = 0,78$), **G-500** ($\text{F/C} = 0,78$) et **G-520** (exfoliation partielle). Comme dans le cas des nanofibres hautement fluorées obtenues par fluoration directe, le phénomène du gonflement des nanocônes et nanodisques est également observé (Figure 8). L'expansion volumique des disques (a) est due à l'accommodation des atomes de fluor. Des craquelures ((b), (c) et (d)) aux sommets des cônes sont aussi observées, pour la même raison. Cette expansion volumique est contrainte dans le cas des cônes et un avancement de réaction élevé ne peut se produire sans éclater le sommet. Les disques semblent se dédoubler selon l'axe c (flèche sur la Figure 8 a et d). Les bords des disques et des cônes sont des sites privilégiés pour la fixation du fluor puis la décomposition. La haute température de fluoration a inévitablement pour conséquence la dégradation de ces bords avec le départ des groupements volatiles tels que CF_4 et C_2F_6 .

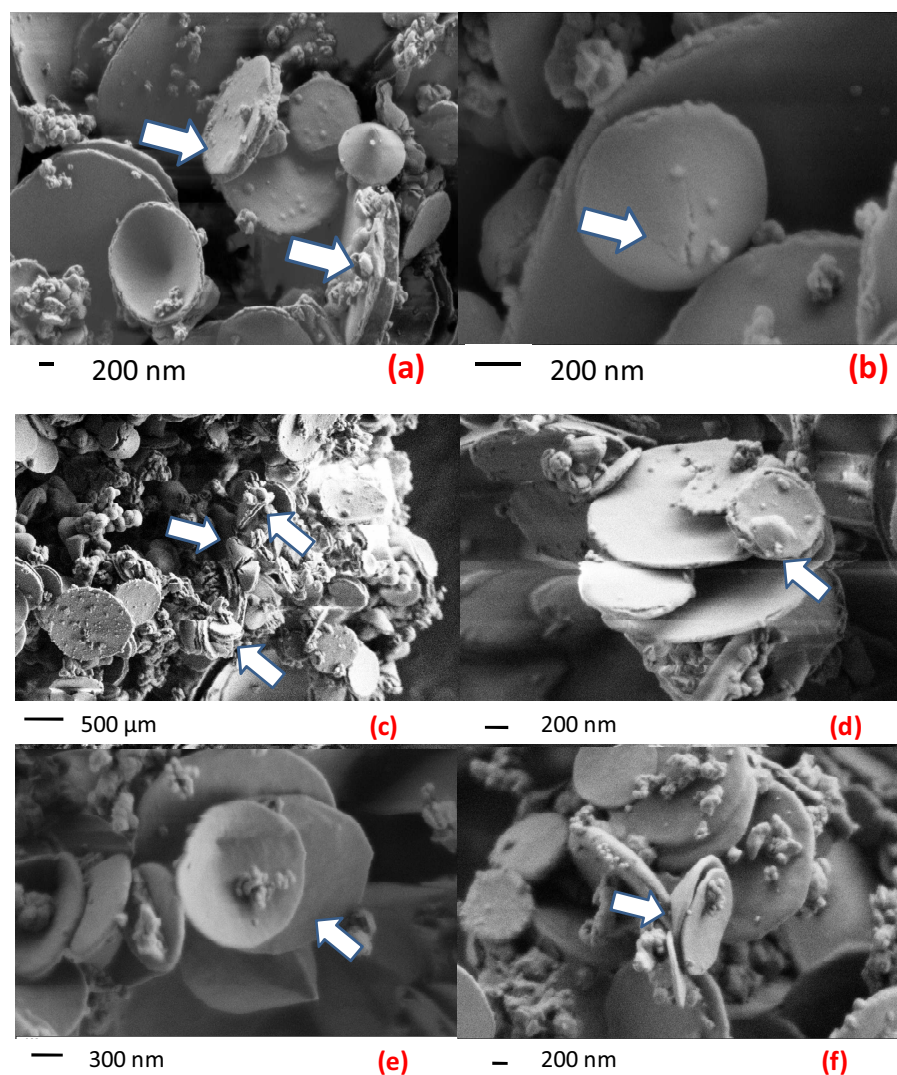


Figure 8 : Images MEB des CNDs non traités fluorés (a), (b), (c), (d) et graphitisés fluorés (e) et (f) à hautes températures par fluoration directe.

Ces phénomènes de « dédoublement » et de craquelures ne sont pas observés dans le cas des CNDs-G fluorés. La géométrie des disques et des cônes est conservée malgré une température et un taux de fluoration élevés. Le gonflement dû à l'incorporation de fluor est plus régulier. La graphitisation a donc permis une conservation partielle de l'organisation structurale des disques et des cônes. En raison du caractère non conducteur des carbones fluorés, l'enregistrement des images MEB est délicat, nous n'avons pas pu obtenir un nombre suffisant d'images pour étudier la distribution des diamètres et des épaisseurs des CNDs fluorés. Néanmoins, une tendance peut être dégagée : par la fluoration directe, seuls les diamètres des CNDs-R les plus élevés sont maintenus

après fluoration et les bords des cônes et disques semblent rognés pour la série des CNDs-**R** contrairement aux CNDs-**G** fluorés où ces valeurs restent sensiblement les mêmes.

3.4 Microscopie à Force Atomique (AFM)

La géométrie des nanodisques se prête bien à une étude par microscopie à force atomique (AFM). Deux modes d'enregistrement ont été réalisés, en mode « topographie » et en mode « signal d'erreur ». Ce dernier permet une meilleure résolution en imagerie. La Figure 9 illustre les images AFM du mélange des nanocônes/disques de carbone non traité ((a) et (b)) et celui traité à 2700°C ((c) et (d)) selon ces deux modes. Les CNDs-**G** traités thermiquement présentent une surface lisse contrairement aux CNDs-**R** non traités où la surface est plus rugueuse. Les particules présentes à la surface des CNDs, notamment pour les non traités (flèches) indiquent probablement la présence des impuretés. Le traitement thermique permet d'éliminer une partie de ces impuretés.

La rugosité a été extraite des données AFM pour les CNDs-**R** et CNDs-**G** (Figure 10), confirmant ainsi la meilleure organisation à la surface des CNDs-**G** après le traitement de graphitisation, la valeur de rugosité est divisée par 10, passant de $3 \pm 0,5$ nm à $0,3 \pm 0,2$ nm.

Par le processus de fluoration, la rugosité augmente considérablement (Figure 10) quels que soient les CNDs de départ. **R-340** et **G-500** possèdent un taux de fluoration identique, leur surfaces sont cependant très différentes. La surface de **G-500** reste moins rugueuse que **R-340** après fluoration, mais l'écart se réduit par rapport aux produits initiaux. Le traitement thermique à 2700°C sous argon augmente significativement la résistance des nanocônes/nanodisques vis-à-vis du fluor moléculaire.

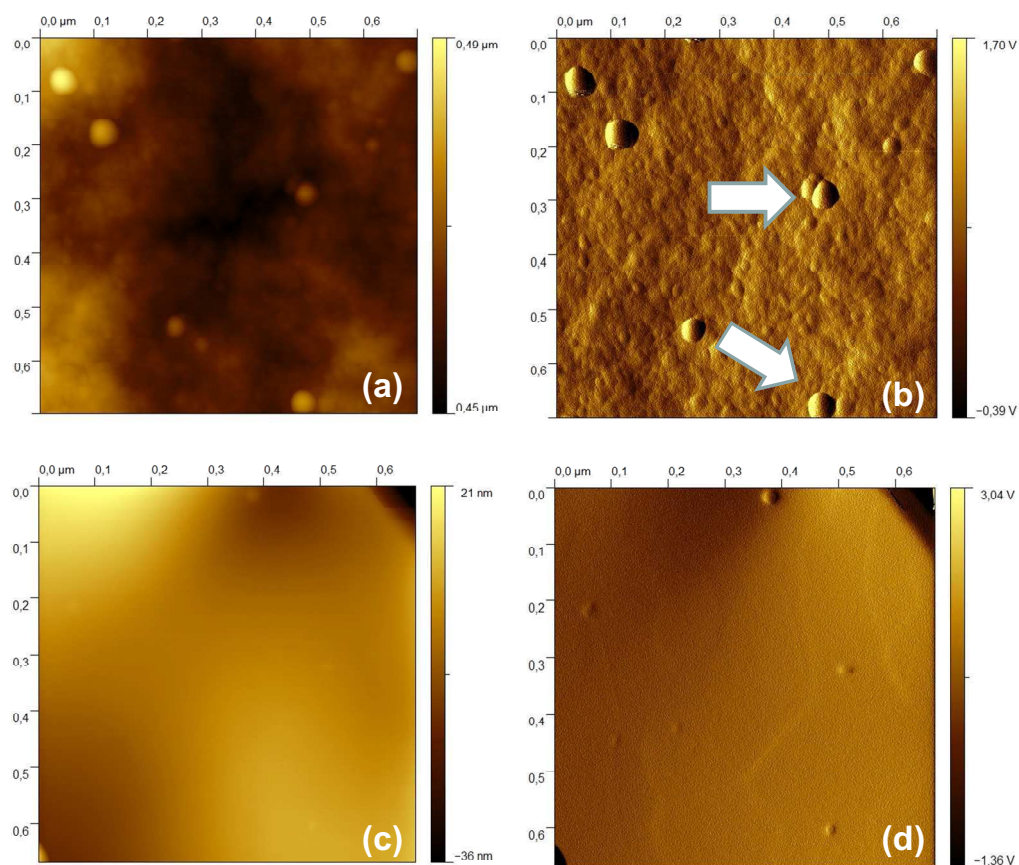


Figure 9 : Comparaison par microscopie à force atomique des CNDs-R ((a) et (b)) et CNDs-G traités à 2700°C ((c) et (d)) en topographie (gauche) et images d'erreur (droite).

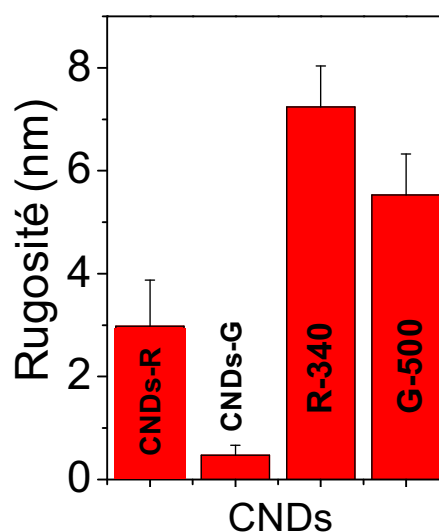


Figure 10 : Rugosité extraite des mesures d'AFM pour les échantillons CNDs-R, CNDs-G, R-340 et G-500.

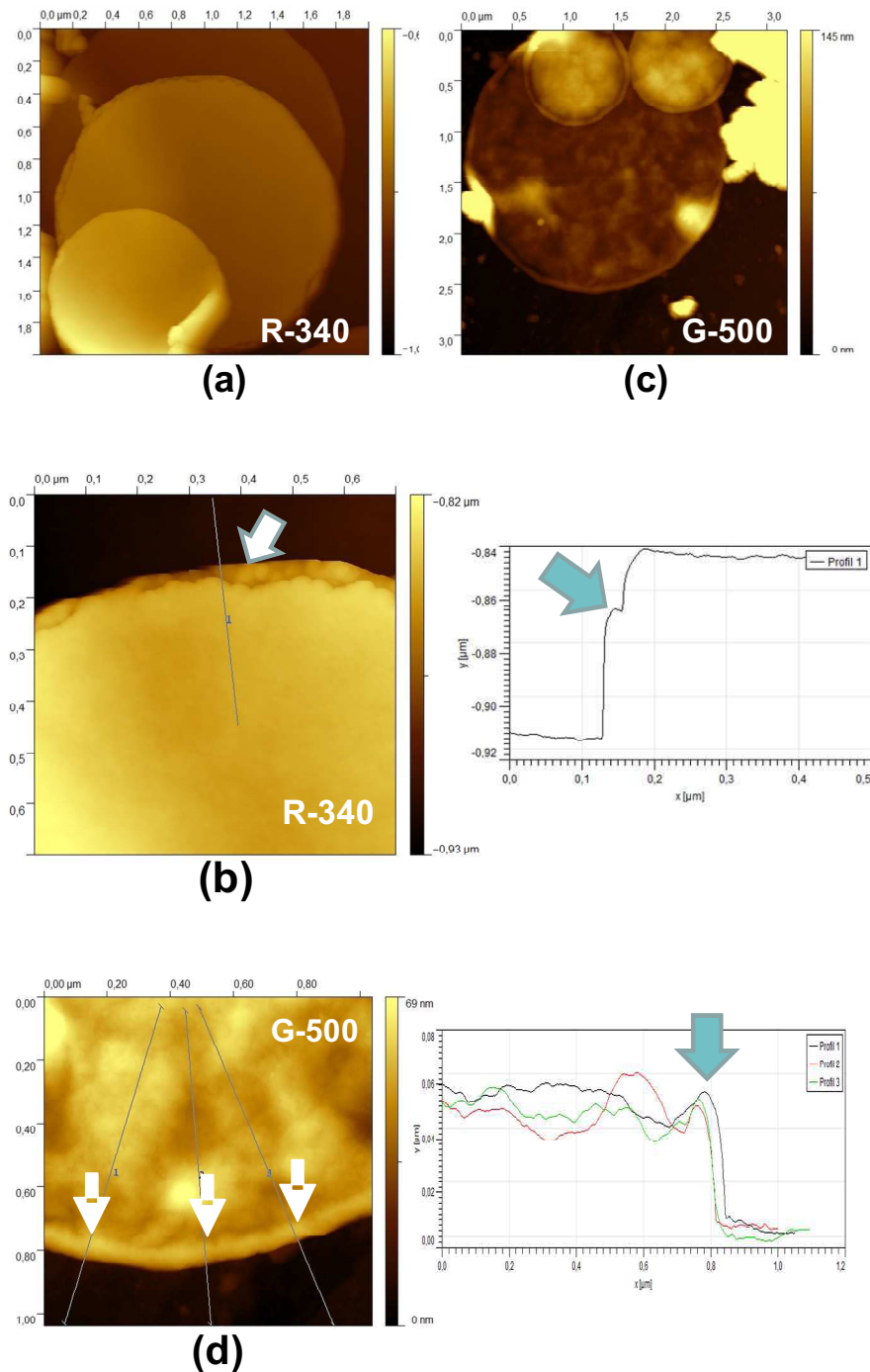


Figure 11 : Images AFM des CNDs fluorés par fluoration directe : R-340 (a) et G-500 (c) ainsi que les courbes de profil de leurs surfaces respectives (b) R-340 et (d) G-500

L'analyse des bords de plan est intéressante puisqu'ils sont des sites préférentiels pour la fixation des atomes de fluor. Cette analyse est illustrée par des courbes de profil de leurs surfaces respectives (Figure 11 (a) et (c)). Pour R-340, la Figure 11 (a) souligne la dégradation partielle des bords de plan par

fluoration. La courbe de profil indique des irrégularités sur le bord des **R-340** (Figure 11 b flèche) ; l'épaisseur n'est pas régulière et un ou plusieurs pas sont observés. Cette observation est en accord avec les conclusions de MEB qui signalent des gonflements et des craquelures dans le cas des CNDs non traités fluorés. **G-500** présente une surface plus homogène et les bords sont plus uniformes par rapport aux non traités. L'incorporation des atomes de fluor entraîne également un gonflement, plus marqué aux bords des disques (Figure 11 c et d et profil correspondant). Les disques **G-500** présentent ce sur-gonflement sur tout le périmètre. Plus au centre des disques, la courbe de profil présente la même allure que les CNDs graphitisés de départ (Figure 12) et souligne donc l'homogénéité des surfaces.

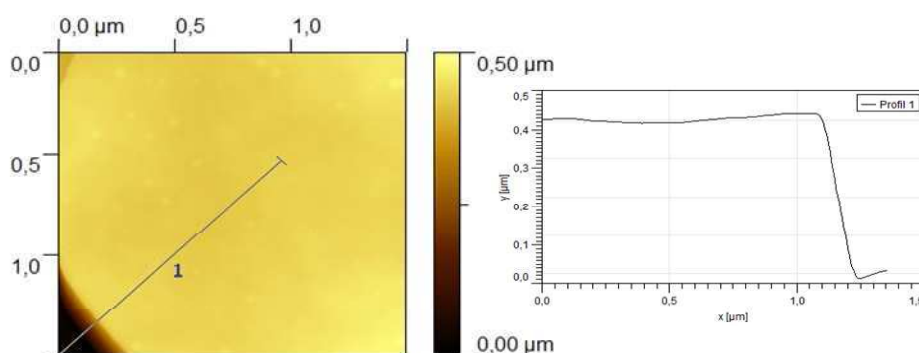


Figure 12 : Image AFM de CNDs-G et sa courbe de profil

Les observations en AFM suggèrent que la graphitisation à haute température entraîne une réorganisation des CNDs-**R**. Les valeurs de longueur de cohérence selon les axes a et c sont passées d'environ 2 nm pour les CNDs-**R** (L_a et L_c) à environ 37 nm (L_a et L_c) pour les CNDs-**G** ; L_c et L_a sont déterminées respectivement par DRX et Raman. L'allure de la courbe de profil des CNDs-**G** indique une homogénéité de la surface sondée. Compte tenu de ces résultats, les mécanismes de la graphitisation et de la fluoration peuvent être schématisés de la façon suivante (Figure 13) : les CNDs-**R** sont constitués de petites parties cristallines séparées par des zones amorphes. Cette morphologie désorganisée induit une grande activité vis-à-vis du fluor moléculaire. Les parties amorphes

constituent des zones de fragilité. Le traitement thermique permet la réorganisation structurale des CNDs-**R**, augmentant ainsi leur domaine de cristallinité, qui réduit considérablement la réactivité vis-à-vis du fluor. Ceci se traduit par une augmentation de la température de fluoration. La fluoration commence par les carbones amorphes présents dans les CNDs-**R**, et à haute température de réaction, entraîne une décomposition de ces derniers avec le départ des groupements CF_4 et C_2F_6 . La surface est alors creusée expliquant que la surface devient plus rugueuse. De même, les bords de plan sont atteints préférentiellement et deviennent irréguliers. Grâce à une meilleure organisation structurale, l'attaque de fluor dans le cas des CNDs-**G** commence par les bords de plan contrairement aux CNDs-**R** pour lesquels le fluor est introduit aussi par des parties amorphes, ce qui explique le phénomène de gonflement plus prononcé à ce niveau observé par AFM.

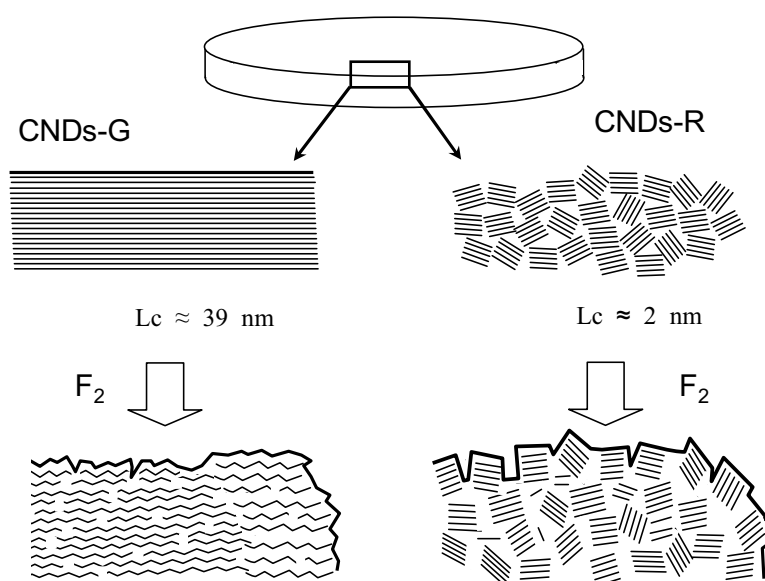


Figure 13 : Schéma représentatif des effets de graphitisation et de fluoration

3.5 Caractérisations structurales par DRX et spectroscopie Raman

L'évolution des longueurs de cohérence selon les axes a et c est illustrée en Figure 14. Elles sont extraites des données de DRX et de Raman. Pour la série des **R- T_F** , cette valeur reste basse et pratiquement constante. La fluoration s'initie par les parties amorphes qui séparent les domaines cristallins. La fluoration des **CNDs-G** est plus progressive avec une décroissance régulière de L_c , réduisant les domaines graphitiques et désorganisant le matériau.

La longueur de cohérence selon a ne peut être extraite que pour les **CNDs-R** de départ à cause de la forte fluorescence après fluoration. Cette valeur de L_a diminue de façon drastique pour la série **G- T_F** puisque la spectroscopie Raman sonde la surface du matériau où la fluoration est la plus efficace, introduisant par conséquent plus de perturbations.

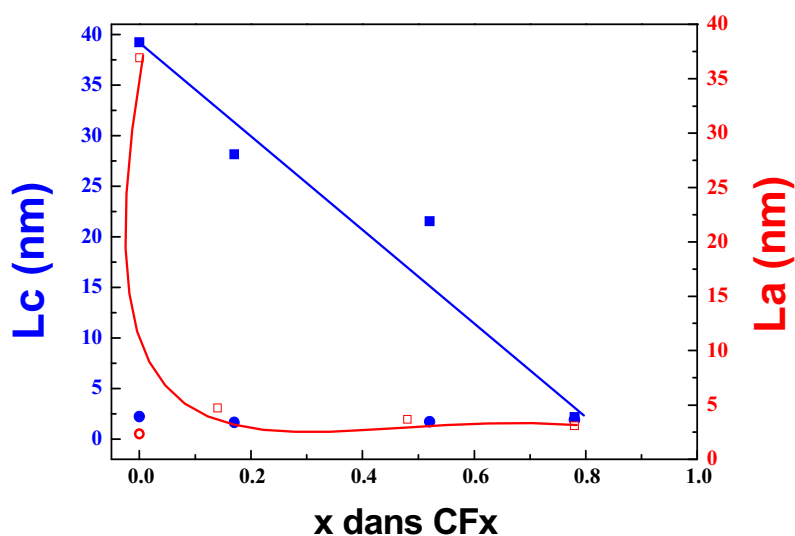


Figure 14 : Evolution des longueurs de cohérence selon l'axe a et c extraites des données DRX et Raman : (●) L_c et (○) L_a pour **R- T_F** , (■) L_c et (□) L_a pour **G- T_F** .

L'intensité de la bande **D** souligne le degré de désordre du matériau (Figure 14). Dans une étude récente d'un composé d'intercalation de graphite

avec F^- , un déplacement de cette bande vers une plus faible valeur, proche d'une bande de vibration de carbone hybridé sp^3 , est constaté avec l'augmentation de taux de fluoration^{1,2}. Le même phénomène est observé dans le cas des CNDs traités alors que pour les CNDs non traités, la valeur de la bande **D** reste inchangée. La meilleure organisation structurale initiale du produit graphitisé permet le maintien de domaines graphitiques après fluoration. Ces observations indiquent également une progressivité de la fluoration pour CNDs-**G** qui commence par les bords de plan et pénètre au cœur du matériau, c'est contraire aux CNDs-**R** pour lesquels la fluoration commence dans la partie amorphe en plus des bords de plan. La diminution continue dans ces zones au fur et à mesure que la partie fluorée progresse.

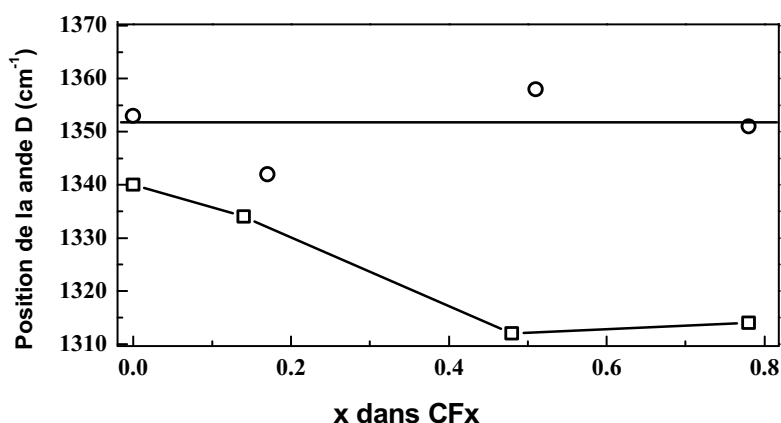


Figure 15 : Evolution de la position de bande D des séries R- T_F (○) et G- T_F (□).

3.6 RMN ^{13}C et ^{19}F solide

Comme dans le cas des nanofibres fluorées, le mélange de nanocônes/nanodisques fluorés présente majoritairement une liaison C-F covalente quel que soit le degré de graphitisation. Les spectres de RMN ^{19}F (Figure 16) présentent une bande isotrope à -190 ppm, typique d'une covalence pure. La quantité de défauts structuraux du type CF_2 et CF_3 est plus élevée pour

les CNDs-**R**. Par analogie avec la fluoration du graphite et de nanofibres de carbone pour lesquels les sites les plus réactifs se trouvent en bords de feuillets ou aux extrémités des fibres, les CNDs-**R** présentent un nombre de bords de plan plus élevé dû à sa structure initiale désordonnée. Cette particularité induit une quantité plus élevée de groupements CF_2 et CF_3 . La graphitisation réduit considérablement la proportion de bords de plan présents dans l'échantillon.

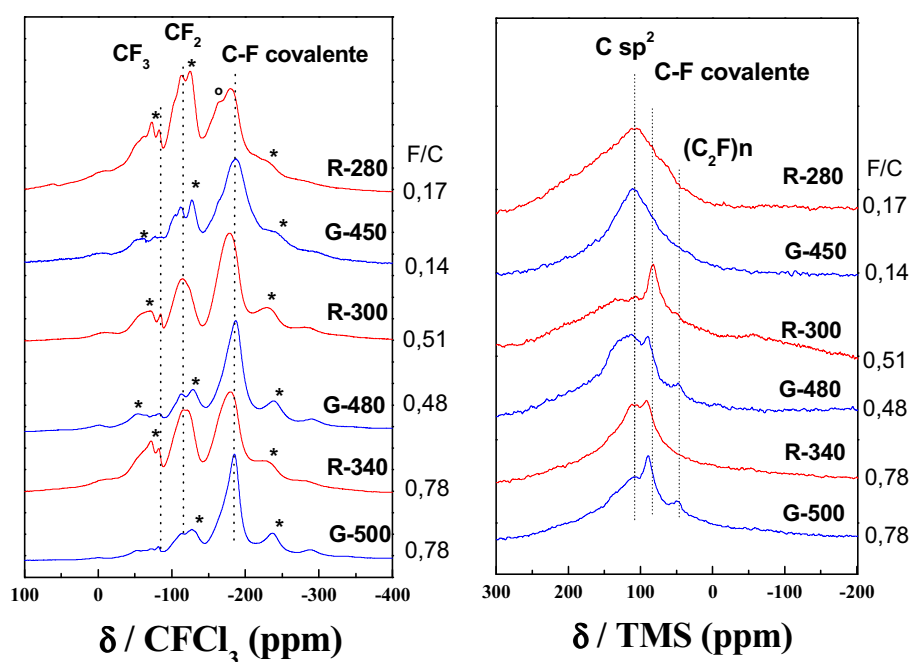


Figure 16 : Spectres MAS RMN ^{19}F (à gauche) enregistrés à 14 kHz et ^{13}C (à droite) enregistrée à 10 kHz des échantillons R- T_F et G- T_F .

Les largeurs à mi-hauteur (full width at half-maximum (fwhm)) du pic relatif à la liaison C-F covalente à -190 ppm du spectre RMN ^{19}F (Tableau 3) reflète le couplage dipolaire homonucléaire fort entre les noyaux de fluor comme dans les graphites fluorés et les charbons fluorés³ ; elles peuvent également être induites par une distribution d'environnements proches des atomes de fluor de déplacements chimiques très proches. Ces environnements légèrement différents ne peuvent pas être distingués avec une vitesse de rotation de 14 kHz, et une enveloppe large peut alors être observée. Cette valeur diminue quel que soit le matériau de départ indiquant une homogénéisation successive des environnements

du fluor avec l'augmentation de taux de fluoration. Cette valeur est par ailleurs plus faible dans le cas des CNDs-**G** fluorés quelle que soit la température de fluoration. Ceci résulte du maintien partiel de l'ordre structural initial en accord avec les résultats de XRD et de Raman.

Echantillon	FWHM (kHz)	Echantillon	FWHM (kHz)
R-280	10,2	G-450	9,5
R-300	8,0	G-480	7,3
R-340	8,7	G-500	5,8

Tableau 3 : Largeurs à mi-hauteur du pic relatif à la liaison C-F covalente à -190 ppm extraites du spectre RMN du solide ^{19}F .

Les spectres RMN ^{13}C indique les natures des liaisons formées lors de la fluoration : à l'exception de **R-280** et **G-450** pour lesquels une seule bande large à 120 ppm est observée, indiquant le carbone hybridé sp^2 , les spectres des autres échantillons présentent un pic à 88 ppm typique de la liaison C-F covalente. Contrairement aux échantillons obtenus avec CNDs-**R**, les CNDs-**G** fluorés présentent un pic supplémentaire à 45 ppm. Ce déplacement chimique est caractéristique d'atomes de carbone hybridés sp^3 mais liés uniquement à d'autres carbones dans une phase de type $(\text{C}_2\text{F})_n$. La graphitisation initiale a donc permis de former cette phase intermédiaire qui est ensuite convertie en une phase $(\text{CF})_n$ plus dense. La forte réactivité de fluor et le désordre important des CNDs-**R** n'ont, au contraire, pas permis d'observer cette phase intermédiaire.

3.7 Etude RPE

La Figure 17 montre l'ensemble des spectres RPE, enregistrés à l'air à température ambiante, des CNDs-**R** et CNDs-**G** ainsi que les produits fluorés. Comme indiqué au paragraphe précédent, les CNDs-**R** présentent des impuretés telles que le fer. Cette présence peut expliquer le signal RPE du CNDs-**R** de départ qui présente un facteur g de 2,27 et une largeur pic-à-pic ΔH_{pp} de l'ordre de

600 G (Figure 17 agrandissement). Celui-ci disparaît après la graphitisation. Les valeurs de facteur $g = 2,003$ et $\Delta H_{pp} = 6$ G sont alors caractéristiques des liaisons pendantes présentes dans un matériau carboné, le traitement à haute température ayant permis d'éliminer la présence des impuretés.

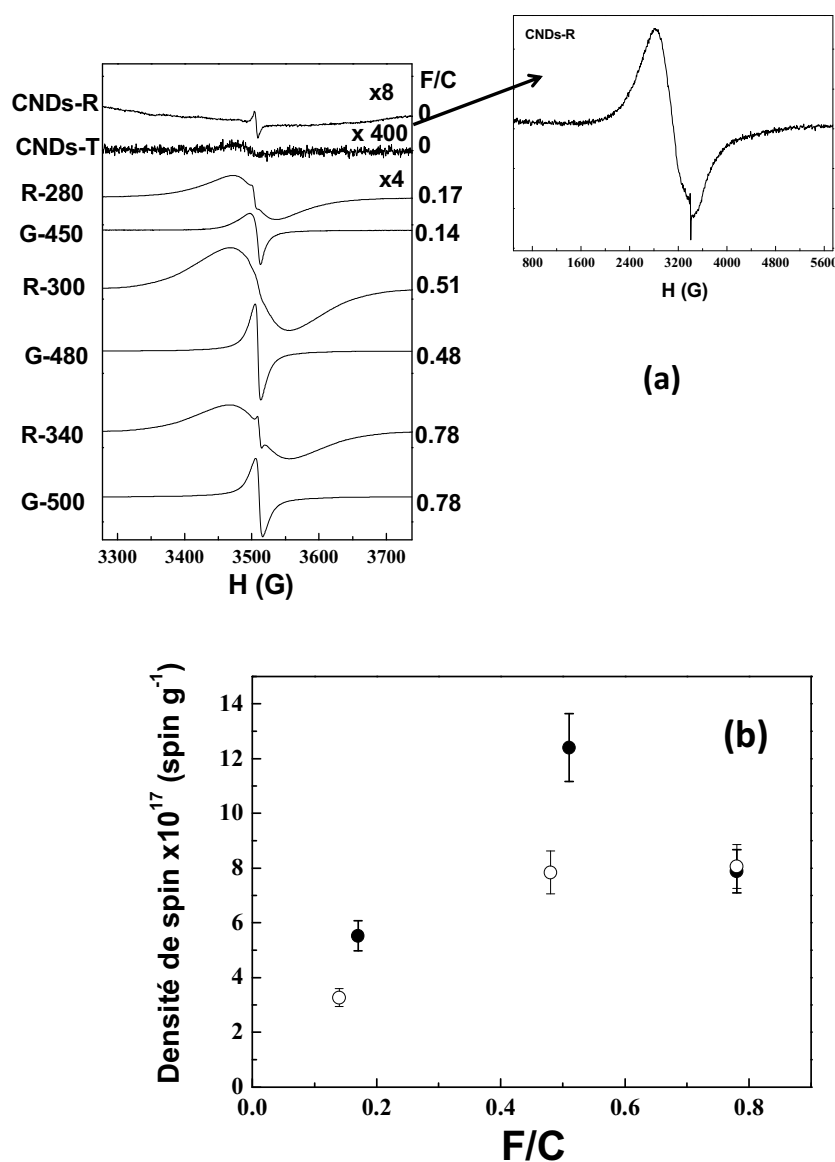


Figure 17 : (a) Spectres RPE des CNDs-R et CNDs-T, ainsi que des produits fluorés ; agrandissement sur CNDs-R ; (b) Evolution de la densité de spin en fonction du taux de fluoration (F/C), (●) et (○) pour R- T_F et G- T_F respectivement.

Les échantillons fluorés présentent tous un facteur g à environ 2,003 indiquant que les défauts structuraux créés lors de la fluoration sont de type

liaisons pendantes LP. Les signaux sont différents selon le mélange de départ. Pour les CNDs-**R**, les largeurs pic-à-pic sont 64,5, 85,7 et 92,4 G avec l'augmentation de température de réaction contrairement aux CNDs-**G** pour lesquels les valeurs sont plus faibles (15,2, 9,3 et 10,2 G). Les graphites fluorés, de type $(C_2F)_n$ et $(CF)_n$ présentent respectivement un signal de largeur pic-à-pic de 11-13 et 80 G⁴. Ces valeurs sont proches de celles observées pour les CNDs. La largeur des signaux RPE semble fixée par la structure majoritaire adoptée, à savoir $(C_2F)_n$ pour CNDs-**G** et $(CF)_n$ pour CNDs-**R**.

Il est également intéressant d'analyser la densité de spins en fonction du taux de fluoration (Figure 17). Pour un taux de fluoration similaire, le traitement thermique initial a permis de diminuer la densité de spin quelle que soit la température de fluoration. Les maxima sont obtenus pour **R**-300 et **G**-500. La diminution, pour la plus haute température, a été déjà observée pour les graphites fluorés durant la post-fluoration⁵ et peut être expliquée par la réaction des LP avec le fluor gazeux à des températures plus élevées par une meilleure accessibilité permise par la réduction de la taille des grains.

3.8 Discussion

Les hypothèses faites à partir des tests électrochimiques peuvent maintenant être corrélées avec la caractérisation physico-chimique. Les propriétés électrochimiques pour les nanocônes/nanodisques peuvent être classées en trois types :

- Pour les faibles taux de fluoration, l'équilibre électrochimique n'a pas été atteint. Ainsi, le plateau de décharge n'est pas observable. Ceci est dû à l'inhomogénéité des environnements des liaisons C-F qui génère différentes énergies de réduction. Ces résultats sont confirmés par la RMN en particulier sur les spectres ^{19}F par une enveloppe à -180 ppm qui comprend

différentes contributions présentant des déplacements chimiques légèrement différents.

- Pour des taux de fluoration intermédiaires, les performances sont différentes selon le matériau de départ. Pour **R-300**, la quantité importante des défauts structuraux tels que les CF_2 , CF_3 et la densité de liaisons pendantes (Tableau 4) sont à l'origine de la surtension η élevée. Un tel précurseur forme par fluoration un produit dont la dispersion des zones fluorées est inhomogène, composée d'un côté des domaines hautement fluorés dus à la réaction avec F_2 des parties amorphes et de l'autre des parties non ou peu fluorées, à cause de leur graphitisation initiale. Cette dispersion inhomogène ne favorise pas la diffusion des ions lithium solvatés ou de F^- et il en résulte une valeur de η plus élevée. Au contraire, **G-480** avec un taux de fluoration similaire délivre des performances électrochimiques améliorées grâce à une meilleure organisation structurale dans tout le volume du matériau de départ. Les faibles surtensions pour cette série doivent être corrélées, d'une part, avec la cohérence structurale élevée exprimée par L_a et L_c et, d'autre part, avec la faible quantité de défauts structuraux.
- Pour un rapport F/C supérieur à 0,5, quel que soit le matériau de départ, les mêmes performances en termes de surtension et de rendement faradique sont obtenues. D'après le Tableau 4, ceci est dû à une quantité de défauts structuraux quasi identique ainsi qu'une même longueur de cohérence générée par la fluoration. Les performances sont inférieures à celles obtenues pour un plus faible rapport F/C car la fluoration conduit dans cette étape finale à l'homogénéisation des matériaux et donc de leurs propriétés électrochimiques. Les valeurs de L_c et D_s , montrant l'état de désordre structural des deux séries, sont assez proches. La fluoration qui est un processus dégradant progressivement le matériau tend vers un état assez proche quel que soit le matériau de départ, graphité ou non.

Echantillon	R-280	R-300	R-340	G-450	G-480	G-500
F/C	0,17	0.51	0.78	0,14	0,48	0.78
OCV (V)	3,42±1%	3,34±1%	3,24±4%	3,33±3%	3,21±5%	3,09±9%
η (V)	0,87±1%	1,08±3%	0,79±4%	0,79±14%	0,61±25%	0,78±32%
Rendement faradique (%)	81±5%	46±35%	72±2%	53%±15%	73%±9%	72%±10%
Ds ($\times 10^{17}$ spin g ⁻¹)	5,53	12,4	7,88	3,27	7,84	8,06
La (nm)	--	--	--	4,7	3,6	3,0
Lc (nm)	1,6	1,7	1,9	28,1	21,6	2,2

Tableau 4 : Données électrochimiques et structurales des séries R- T_F et G- T_F .

Cette étude souligne l'effet de la graphitisation sur le mélange de nanocônes/nanodisques. Ce traitement à une température élevée sous atmosphère d'argon augmente la résistance chimique vis-à-vis du fluor et conduit à une température de fluoration plus élevée par rapport au matériau brut. Un tel traitement augmente le degré de cristallinité des CNDs précurseurs, puis après la fluoration, cet ordre est en partie conservé, ce qui conduit à une teneur en défauts structuraux de type CF₂, CF₃ et LP moins importante. Les CNDs-G sont donc un matériau de choix pour les études concernant la fluoration grâce à la décomposition thermique de TbF₄.

IV. Fluoration par TbF₄ des CNDs graphitisés

Dans l'objectif de réduire les défauts structuraux, cette nouvelle stratégie de fluoration a donc été testée pour le mélange de nanocônes/nanodisques traités à 2700°C sous argon. Le protocole de synthèse est identique à celui utilisé pour les nanofibres de carbone. Compte tenu des études précédentes, les températures de réaction ont été fixées à 490, 500 et 550°C, les quantités de CNDs-G et de TbF₄ étant fixées à 50 mg et 3,1335 g respectivement de telle sorte que le rapport molaire TbF₄/CNDs-G soit égal à 2. Le Tableau 5 récapitule les différents échantillons obtenus, leurs taux de fluoration estimés par prise de masse, ainsi que

leurs notations pour la suite de ce manuscrit. Afin de comparer les mécanismes de fluoration, un échantillon issu de la fluoration directe est aussi considéré (G-500).

Précurseur	Méthode de fluoration	Température de fluoration (°C)	Taux de fluoration (F/C)	Notation
CNDs-G	TbF ₄	490	0,27	T-490
CNDs-G	TbF ₄	500	0,72	T-500
CNDs-G	TbF ₄	550	0,95	T-550

Tableau 5 : Récapitulatif des échantillons fluorés par TbF₄ à différentes températures, leurs taux de fluoration obtenus, ainsi que la notation adoptée.

4.1 Caractérisation structurale

Les diffractogrammes sont montrés en Figure 18. La fluoration directe des CNDs graphitisés se traduit par la formation d'une phase intermédiaire de type (C₂F)_n, confirmée par la présence d'un pic de diffraction à 11,3° en 2θ. Pour la fluoration contrôlée par TbF₄, seule la phase (CF)_n existe, comme dans le cas des nanofibres fluorées par le même processus, mise en évidence par un pic à 14,1° avec une distance interfeuille de 0,60 nm.

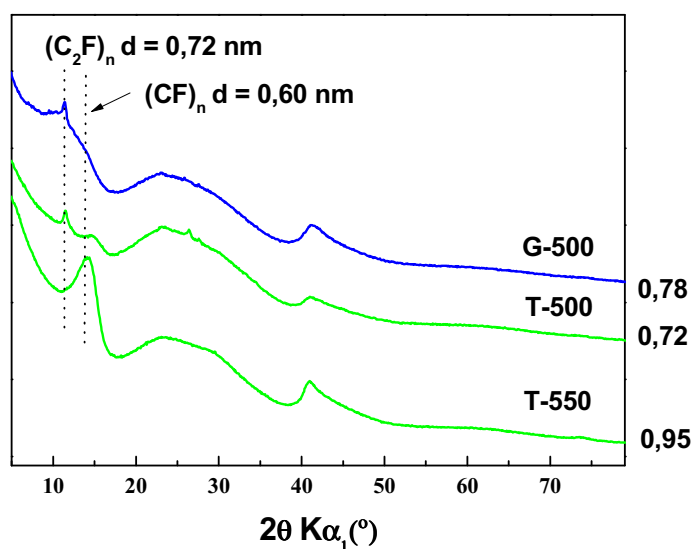
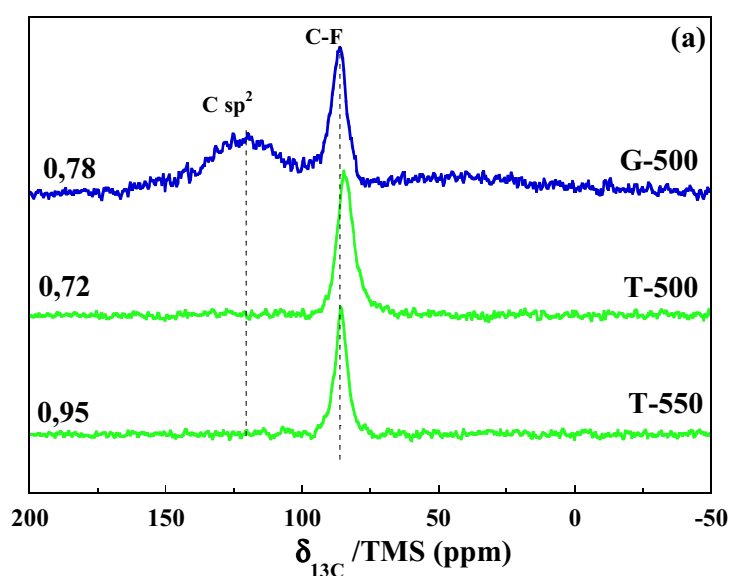


Figure 18 : Diffractogrammes de CNDs-G fluorés par F₂ à 500°C et par TbF₄ à 500 et 550°C respectivement.

En combinant la spectroscopie RMN avec une séquence CP MAS à 24

kHz et en ^{19}F à 30 kHz, les différents mécanismes de fluoration par fluor gazeux et par la décomposition de TbF_4 peuvent être mis en évidence (Figure 19). Pour G-500 (Figure 19 a), une bande large située à 120 ppm différencie cet échantillon de ceux obtenus par la méthode contrôlée. Cette bande est attribuée aux carbones graphitiques, hybridés sp^2 . Ceci indique que des domaines graphitiques coexistent avec les parties fluorées contrairement aux T-500 et T-550. Dans ces derniers, la cinétique de relargage de fluor naissant ainsi que sa meilleure diffusion permettent une dispersion plus homogène des parties fluorées.

La RMN du ^{19}F (Figure 19 b) confirme la structure $(\text{C}_2\text{F})_n$ ou $(\text{CF})_n$ formée lors de la fluoration, déterminée auparavant par DRX. Une vitesse de rotation élevée (30 kHz) permet une meilleure séparation des contributions de différentes liaisons C-F. Par la méthode directe, une phase intermédiaire de $(\text{C}_2\text{F})_n$ est formée alors que pour le processus contrôlé, seule la phase la plus dense est formée $(\text{CF})_n$; comme nous l'avons discuté pour les nanofibres, le pic à -180 ppm peut servir d'indicateur de la présence de carbone de type diamant en interaction avec le fluor, caractéristique de la phase $(\text{C}_2\text{F})_n$. La meilleure diffusion de fluor atomique généré par la décomposition progressive de TbF_4 ainsi que sa réactivité supérieure par rapport à F_2 favorisent la formation de la phase $(\text{CF})_n$.



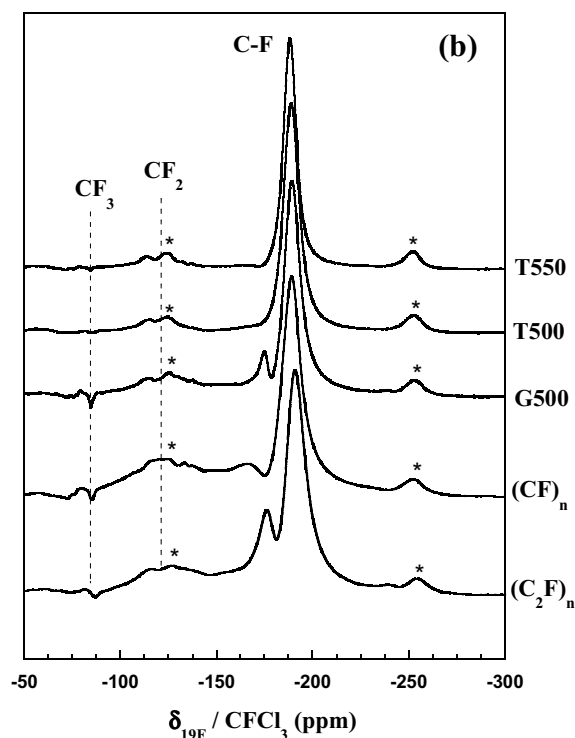


Figure 19 : Spectres RMN des CNDs-T fluorés par F_2 à 500°C et par TbF_4 à 500 et 550°C. (a) RMN CP MAS à 24 kHz et (b) RMN ^{19}F MAS à 30 kHz. (*) bandes de rotation du pic C-F.

4.2 Morphologie

Selon les résultats des CNFs fluorées par différentes méthodes, le mécanisme de fluoration influence fortement la morphologie des produits obtenus. La meilleure répartition de fluor dans le cas de la fluoration contrôlée a été vérifiée par imagerie MEB et microscopie à force atomique (AFM).

A 500°C, par fluoration contrôlée avec TbF_4 , comme le montrent les images MEB la forme des cônes et des disques est conservée malgré une température de réaction et un taux de fluoration élevés (Figure 20 a et b). Quand la température de réaction atteint 550°C et malgré un taux de fluoration proche de 1 (0,95), les cônes et les disques restent quasiment intacts, seuls les bords des disques ont commencé à être décomposés sous l'effet de la fluoration (Figure 20 c et d). La surface des cônes et des disques présentent des craquelures régulières

contrairement à la méthode par fluor gazeux où l'effet de gonflement sur les bords des disques est prédominant ; les produits sont plus homogènes avec TbF_4 , confirmant ainsi les hypothèses des analyses structurales. Il faut noter un gonflement des nano-objets quelle que soit la méthode de fluoration.

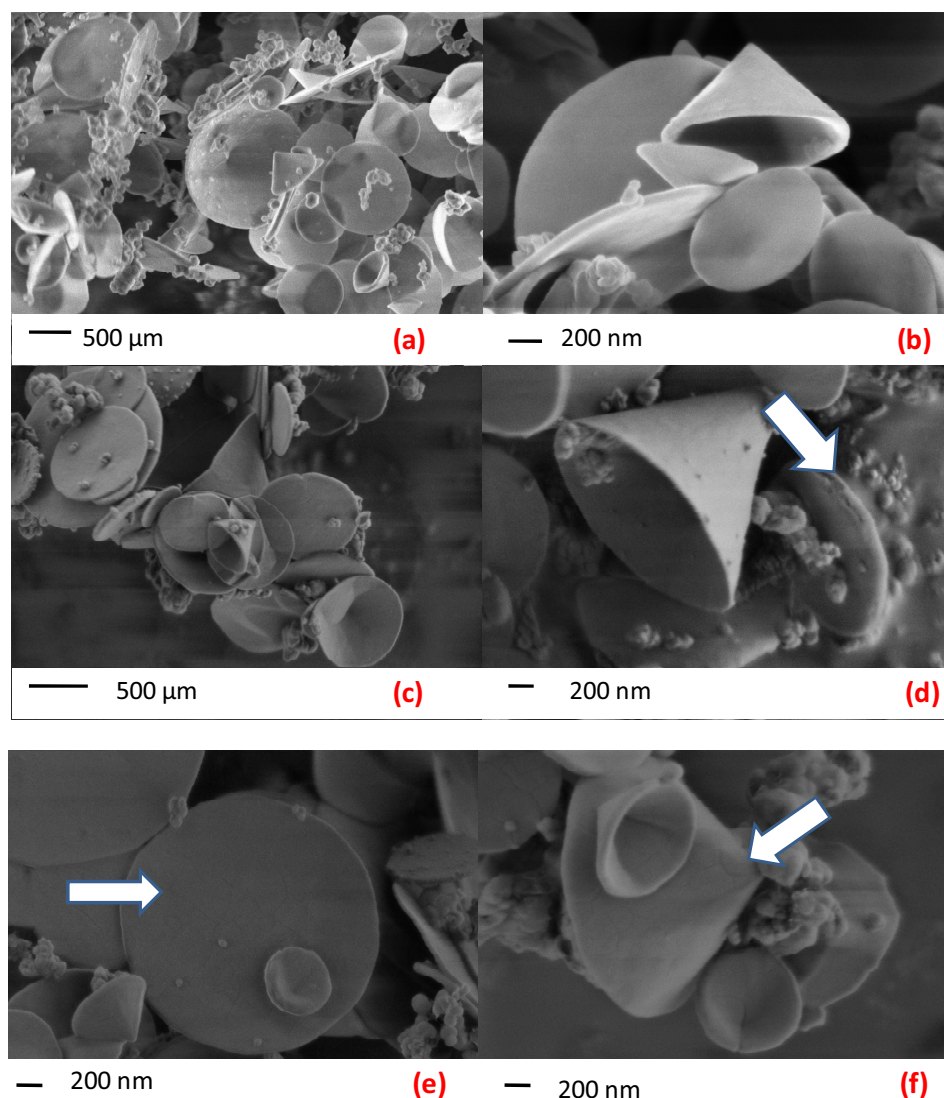


Figure 20 : Images MEB des CNDs-G fluorés par la fluoration contrôlée : (a) et (b) T-500, (c), (d), (e) et (f) T-550.

La surface des disques a ensuite été sondée par une technique adéquate, en l'occurrence la microscopie AFM (Figure 21). Les images présentées en Figure 21 (a) et (b) sont relatives au produit G-500 obtenus par fluoration directe où un effet de gonflement localisé aux bords des disques est clairement visible, la surface étant aussi plus rugueuse sans craquelure visible. L'échantillon T-550

(Figure 21 c et d) présente une morphologie différente : la surface des disques est plus lisse et les craquelures sont observées sur toute la surface. L'accommodation des atomes de fluor dans ce dernier est plus homogène sur l'ensemble des disques et des cônes, conduisant donc un gonflement homogène non localisé sur les bords. Ceci génère par conséquent des craquelures à la surface de matériau pour accommoder l'expansion volumique associée à ce processus.

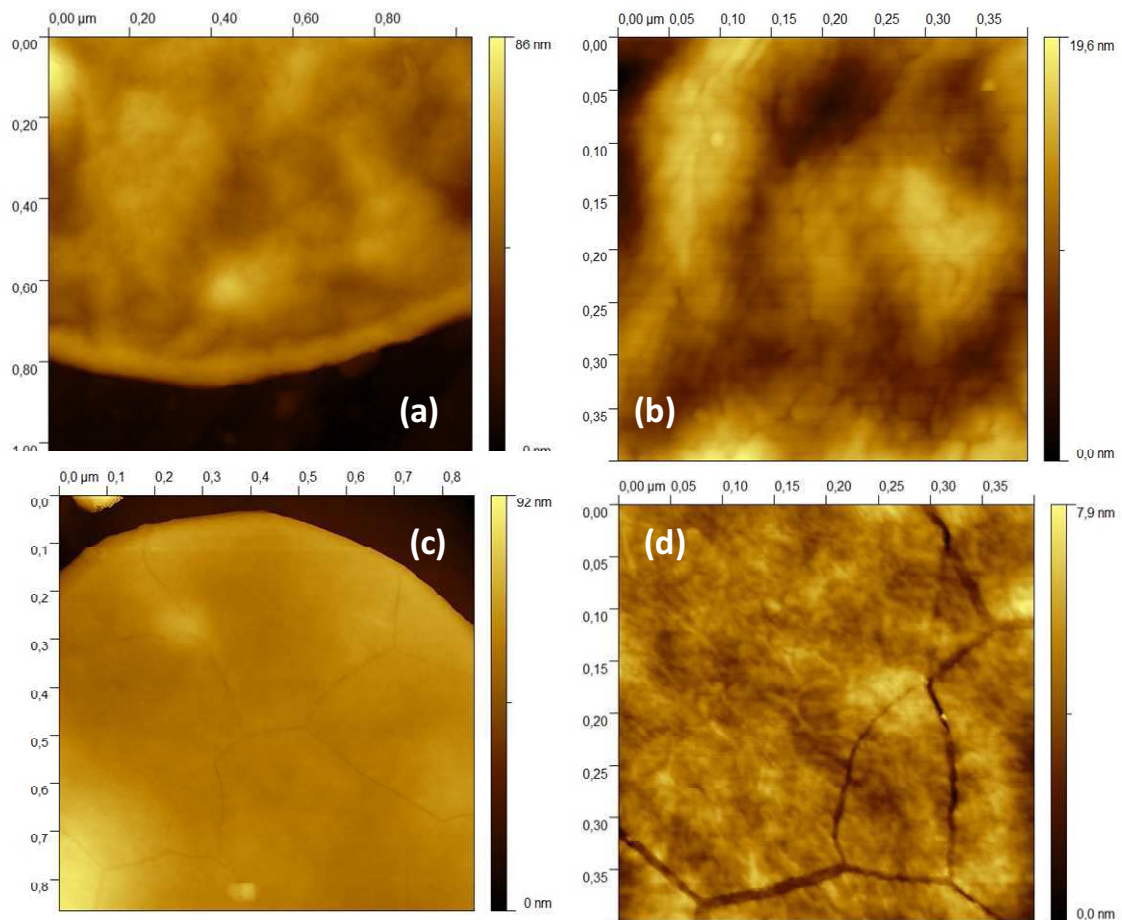


Figure 21 : Images AFM en mode « topographie » (a) et (b) G-500 et (c) et (d) T-550

4.3 Discussion

Les caractérisations structurales et morphologiques ont mis en évidence une fois de plus des mécanismes différents de fluoration selon la méthode choisie. La fluoration utilisant le fluor gazeux forme une phase intermédiaire $(C_2F)_n$ avec une dégradation structurale notable. Cette formation d'une phase intermédiaire

doit être reliée à la graphitisation initiale alors que la destruction partielle de la structure initiale est due à la forte réactivité de fluor gazeux localisée sur les bords et la surface à cause de l'utilisation d'un flux continu de F_2 . Ainsi, le processus de fluoration directe en apportant par un flux constant une quantité importante de fluor accélère ces phénomènes de dégradation. Au contraire, la fluoration contrôlée utilisant la décomposition thermique d'un agent fluorant et l'équilibre $F_2 \leftrightarrow 2F^\bullet$ permettent un apport régulier de fluor. La phase la plus dense $(CF)_n$ se forme directement sans passer par la phase intermédiaire. La nature des espèces réactives, F_2 ou F^\bullet , joue un rôle déterminant. La grande réactivité du fluor atomique compense la pression relative en fluor plus basse. De plus, sa meilleure diffusion au sein du matériau permet une répartition homogène des atomes de fluor.

Avec ces deux matériaux graphitisés, à savoir les nanofibres et le mélange de nanocônes/disques de carbone, notre méthode de fluoration contrôlée par TbF_4 s'est avérée efficace. Les mécanismes sont indépendants du facteur de forme, disque, cônes ou fibres. TbF_4 est un excellent agent fluorant pour un matériau graphitisé.

V. Applications

Les applications des nanocônes ou nanodisques fluorés sont, pour l'instant, encore peu nombreuses. Les CNDs-**R** peuvent être définitivement écartés pour des applications électrochimiques en raison de la quantité importante d'impuretés. Les applications tribologiques sont pour l'instant privilégiées à cause de la forme spécifique des nanodisques, majoritaires dans l'échantillon.

La Figure 22 montre les coefficients de frottement obtenus après 3 cycles pour les CNDs-**R** et CNDs-**G** ainsi que leurs produits fluorés. Les propriétés intrinsèques des CNDs de départ sont différentes, le coefficient étant beaucoup

plus élevé pour CNDs-**R** (0,10) sans traitement thermique. Sous l'effet de la fluoration, les coefficients de frottement μ diminuent quel que soit le matériau de départ. De plus, les meilleurs μ sont obtenus pour la série des **G- T_F** (0,08). Corréliées avec les analyses structurales et morphologiques, ces meilleures performances indiquent un matériau présentant moins de défauts structuraux et le maintien de la forme initiale des nanocônes et nanodisques. Ces faibles coefficients de frottement impliquent également une énergie de surface et des interactions entre les disques plus faibles dues à une fluoration plus homogène pour les **G- T_F** .

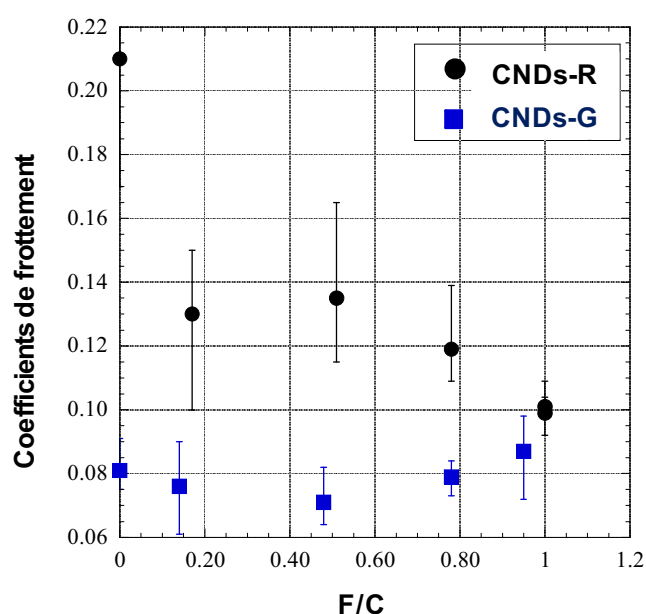


Figure 22 : Coefficients de frottement obtenus à 3 cycles en fonction du taux de fluoration des **R- T_F et **G- T_F** .**

L'effet du cyclage est également illustré en Figure 23. A taux de fluoration similaire (environ 0,17), c'est-à-dire pour **R-280**, **G-450** et **T-490**, le produit obtenu à partir de CNDs graphitisés, et fluorés par le fluor gazeux présente les meilleures propriétés tribologiques. Il faut noter une chute rapide des coefficients de friction lors des premiers cycles pour **R-280** et **G-450**. L'étape d'initiation est très courte, 3 cycles sont suffisants pour atteindre le coefficient de frottement minimal. Cependant, l'échantillon obtenu par la fluoration contrôlée

présente un coefficient plus important par rapport à celui obtenu par fluoration directe sans période d'initiation voire une augmentation de μ au début du cyclage. Selon les caractérisations précédentes, les atomes de fluor sont repartis de manière plus homogène dans le cas de la méthode contrôlée, contrairement à la fluoration par fluor gazeux où les fluors sont plus concentrés aux bords de plan et à la surface des disques/cônes. L'état de surface généré par ces deux méthodes est différent. L'augmentation du coefficient de frottement au début de cyclage n'a rien d'anormal. Ceci est dû à une période où le contact est moins alimenté en lubrifiant entraînant une décohésion partielle du tribofilm.

L'augmentation du taux de fluoration n'est pas efficace pour **G-520** (exfoliation partielle) puisque μ augmente par rapport à **G-450** (Figure 23). L'avancement de la fluoration peut créer une fragilité accrue notamment en bords de plan. Au contraire, le produit le plus fluoré issu de la fluoration contrôlée (**T-550**), voit son coefficient diminuer avec le cyclage pour atteindre 0,06 au 500^{ème} cycle. Cette valeur est proche du meilleur lubrifiant de cette série, en l'occurrence **G-450**.

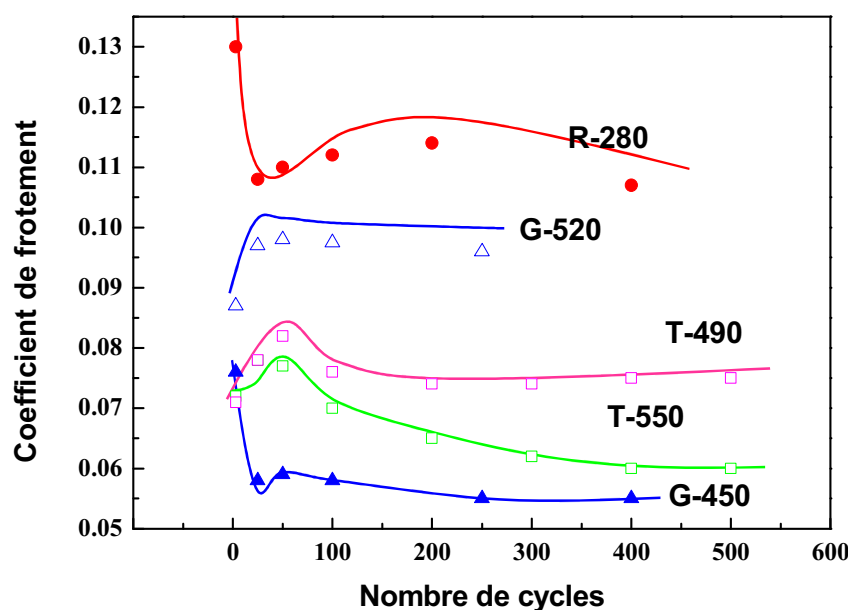


Figure 23 : Effet de cyclage sur les échantillons R-280, G-450, G520, T-490 et T-550 sur le coefficient de frottement

Les craquelures de surface peuvent favoriser la formation du tribofilm par décollement (clivage) d'une partie des plans fluorocarbonés de surface. Cette hypothèse reste néanmoins à être vérifiée.

Les meilleurs coefficients de friction pour les nanocônes/disques sont équivalents à ceux des nanofibres. Néanmoins, la méthode de fluoration joue un rôle plus important pour les nanodisques. L'hypothèse d'un roulement des fibres lors du frottement, contribuant à l'abaissement du coefficient μ , légitime selon la forme fibreuse, ne semble pas résister à la comparaison avec les nanodisques. Pour ceux-ci, le roulement est peu probable.

VI. Conclusion partielle

Les résultats présentés lors de ce chapitre montrent que le mécanisme de fluoration par décomposition thermique de TbF_4 est indépendant du facteur de forme de la matrice carbonée. Un caractère unidimensionnel comme dans les nanofibres ou bidimensionnel comme dans les nanodisques ne modifie pas les effets bénéfiques de la fluoration contrôlée. La phase la plus dense en fluor est obtenue directement à condition que la graphitisation initiale soit suffisante et le taux de défauts est réduit. La répartition homogène des atomes de fluor dans la matrice a pu être mise en évidence par microscopie à force atomique en complément de la microscopie électronique à balayage. Les propriétés tribologiques des CNDs fluorés sont plus complexes que dans le cas des nanofibres et dépendent fortement de la méthode de synthèse et de la graphitisation du précurseur. Néanmoins, des coefficients de friction très bas peuvent également être obtenus avec les nanocônes/nanodisques graphitisés ($\mu \sim 0,055$ pour G-450, stable en cyclage et sans période d'initiation). Pour l'application pile lithium, les résultats les plus intéressants n'ont pas été présentés dans ce manuscrit car ils sont en cours de confirmation. Ils concernent des

produits hautement fluorés par le procédé contrôlé, donc homogènes en taux de fluoration, qui présentent des capacités massiques largement supérieures à tous les matériaux présentés dans ce manuscrit, y compris les nanofibres fluorées déjà excellentes.

Références :

- 1 J. Giraudet, M. Dubois, K. Guérin, C. Delabarre, A. Hamwi, F. Masin, "Solid-State NMR Study of the Post-Fluorination of $(C_{2.5}F)_n$ Fluorine-GIC" *J. Phys. Chem. B.*, **2007**, 111(51), 14143-51
- 2 I. Ohana, I. Palchan, Y. Yacoby and D. Davidov, "Raman scattering of stage 2 graphite fluorine intercalation compounds" *Solid State Comm.*, **1985**, 56(6), 505-8
- 3 F. Chamssedine, M. Dubois, K. Guérin, J. Giraudet, F. Masin, D.A. Ivanov, "Reactivity of Carbon Nanofibers with Fluorine Gas" *Chem. Mater.*, **2007**, 19, 161-72
- 4 Dubois M, Giraudet J, Guérin K, Hamwi A, Fawal Z, Pirotte P, et al. "EPR and Solid-State NMR Studies of Poly(dicarbon monofluoride) $(C_2F)_n$ " *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 11800-8
- 5 Delabarre C, Guérin K, Dubois M, Giraudet J, Fawal Z, Hamwi A. "Highly fluorinated graphite prepared from graphite fluoride formed using BF_3 catalyst" *J. Fluor. Chem.*, **2005**, 126, 1078-87

Chapitre 5 : Fluoration des SWCNTs: effet de la courbure

Sommaire : Chapitre 5

I. Introduction	- 199 -
II. Fluoration des SWCNTs.....	- 201 -
2.1 Le matériau de départ	- 201 -
2.2 Les SWCNTs HiPCO fluorés.....	- 201 -
2.3 Caractérisations spectroscopiques.....	- 202 -
2.4 RMN du solide	- 207 -
III. Effet de la courbure	- 210 -
3.1 Analyse préliminaire	- 212 -
3.2 Effet du diamètre des nanotubes	- 214 -
IV. Fluoration des fullerènes	- 216 -
V. Discussion générale	- 226 -
VI. Conclusion.....	- 231 -

I. Introduction

La modulation de la nature de la liaison C-F dans un carbone fluoré a toujours été un challenge pour les chercheurs. En effet, cette liaison C-F est versatile, d'un caractère purement covalent à une liaison ionique plus faible en passant par une étape intermédiaire que nous avons nommé « covalence affaiblie » (*cf.* Chapitre 1). Cette versatilité conditionne les applications de ces matériaux, notamment électrochimiques que nous avons développées aux chapitres précédents.

De manière générale, la force de la liaison C-F dépend de plusieurs paramètres tels que la nature des matériaux de départ, la température et la méthode de fluoration. L'influence de la température a été le premier paramètre étudié de manière approfondie, notamment dans les graphites fluorés, l'augmentation de la température de fluoration étant favorable à l'augmentation du caractère covalent du graphite fluoré. Cependant, il est inévitable de former également des groupements CF_2 et CF_3 lorsque la température de réaction est plus élevée. La présence importante de ces groupements affecte directement les performances électrochimiques, c'est pourquoi nous cherchons à minimiser la température.

Aux chapitres 3 et 4, nous avons présenté les résultats prometteurs concernant la fluoration par décomposition thermique d'un agent fluorant TbF_4 . Les matériaux utilisés étaient les nanofibres et les nanocônes/nanodisques de carbone, tous présentant un caractère 2D comme dans le graphite. Cette nouvelle méthode ne nous a pas permis de moduler la nature des liaisons C-F puisque les températures de réaction étaient comprises entre 420 à 550°C. Néanmoins, les défauts structuraux de types CF_2 , CF_3 et LP ont pu être diminués par cette méthode contrôlée, améliorant ainsi les performances électrochimiques.

Il restait à étudier la fluoration contrôlée suivant la nature des matériaux

de départ. Dans ce chapitre, nous présenterons une contribution concernant la nature des liaisons créées lors de fluoration. Nous avons choisi d'étudier, dans un premier temps, la fluoration des nanotubes de carbone monoparois (SWCNTs) issus de différentes méthodes de synthèse (HiPCO, Helix et arc électrique), puis d'élargir aux nanotubes double parois (DWCNTs) et multiparois (MWCNTs), l'idée étant de comparer la covalence de produits fluorés possédant des diamètres croissants. Enfin, nous serons amenés à comparer les résultats avec les deux cas limites : les carbones fluorés planaires (graphite, CNFs) et les fullerènes présentant une géométrie sphérique.

La première fluoration des SWCNTs par fluor gazeux a été reportée par Mickelson et *al.* en faisant varier la température de réaction de 150 à 600°C¹. La destruction partielle de la structure tubulaire a été observée à partir de 325°C. De plus, les SWCNTs peuvent être fluorés dès la température ambiante pour une durée d'un mois² ; ceci montre la fragilité des SWCNTs. La décomposition thermique de TbF₄, optimisée pour des matériaux graphitisés à haute température, ne sera pas adaptée pour cette famille de matériau. Comme les SWCNTs présentent un caractère plus fragile par rapport aux MWCNTs, la première étape consistait à choisir l'agent fluorant le plus adapté aux SWCNTs, capable de se décomposer à plus basse température que TbF₄.

Parmi les agents fluorants présentés au chapitre 1, un s'avère particulièrement intéressant : le difluorure de xénon (XeF₂). Il possède, d'une part, une pression de vapeur saturante non négligeable qui permet la réaction de la phase gazeuse et le contrôle de l'apport de fluor par l'équilibre de sublimation. D'autre part, les produits de décomposition sont gazeux, en particulier le xénon, inerte chimiquement. Ainsi, 2 moles de fluor atomique sont formées pour 1 mole de XeF₂.

II. Fluoration des SWCNTs

2.1 Le matériau de départ

Des SWCNTs commerciaux, HiPCO, produits selon ce procédé, sont utilisés pour l'étude de la fluoration. La synthèse, appelée « méthode HiPCO », consiste en une décomposition catalytique de monoxyde de carbone (CO) en présence du pentacarbonyl de fer ($\text{Fe}(\text{CO})_5$). Comme son nom l'indique, le procédé HiPCO utilise la dismutation de CO à haute pression³. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ est injecté dans un courant de CO à hautes température et pression (10 atm., 1200°C). Les produits de la décomposition thermique de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en complexes intermédiaires $\text{Fe}(\text{CO})_n$ ($0 \leq n \leq 4$) réagissent pour former des clusters de fer en phase gazeuse. Ces derniers agissent comme des sites de nucléation pour la croissance de nanotubes monocouches. Les SWCNTs ainsi produits présentent de faibles diamètres ; d'après les données du fabricant, les nanotubes possèdent un diamètre moyen de 1,1 nm avec une pureté supérieure à 95%. Plus de détail sur la synthèse des nanotubes sont donnés dans l'annexe 1.

2.2 Les SWCNTs HiPCO fluorés

Les SWCNTs HiPCO ont tout d'abord été fluorés par deux méthodes, la fluoration directe et la fluoration contrôlée par XeF_2 . Le protocole de cette expérience est détaillé au chapitre 2. Il faut rappeler que la température de fluoration pour la fluoration directe était comprise entre 100 et 300°C. De plus, des ajouts successifs de XeF_2 ont été réalisés afin d'assurer un apport constant de fluor atomique naissant mais aussi pour pallier à la limitation liée à la contrainte de pression et de volume du réacteur. 4 ajouts ont été réalisés pour la fluoration des tubes HiPCO avec un rapport molaire initial $\text{XeF}_2/\text{C} \sim 0,55$, soit $\text{F}^*/\text{C} = 1,1$. Le Tableau 1 résume l'ensemble des produits synthétisés à partir des SWCNTs

HiPCO par les deux méthodes de fluoration. Les taux de fluoration ont été déterminés par prise de masse puis confirmés par déconvolution de spectres RMN ^{13}C pour les produits les plus fluorés (*cf.* Chapitre 2).

SWCNTs	Température de fluoration (°C)	Méthode de fluoration	Durée (h)	F/C (± 0,02)	Notations
HiPCO	100	F ₂	3	0,27	HiPCO-F100
HiPCO	200	F ₂	3	0,37	HiPCO-F200
HiPCO	300	F ₂	3	0,52	HiPCO-F300
HiPCO	180	XeF ₂	24	0,10	HiPCOX-1*
HiPCO	180	XeF ₂	24	0,21	HiPCOX-2*
HiPCO	180	XeF ₂	24	0,25	HiPCOX-3*
HiPCO	180	XeF ₂	24	0,32	HiPCOX-4*
HiPCO	180	XeF ₂	24	0,05	HiPCO-X**

* le nombre 1,2,3,4 signifie le nombre d'ajout de XeF₂

** un seul ajout a été réalisé avec un rapport F•/C ~ 0,5

Tableau 1 : Tableau récapitulatif des SWCNTs HiPCO fluorés par différentes méthodes.

Premièrement, nous pouvons noter que l'ajout successif de l'agent fluorant XeF₂ a permis une augmentation progressive du taux de fluoration. Le maximum semble être atteint pour F/C = 0,32 dans ces conditions de synthèse.

2.3 Caractérisations spectroscopiques

La Figure 1 présente les spectres Raman, enregistrés à une longueur d'onde d'excitation de 514 nm, pour des nombres d'onde compris entre 1200 et 1700 cm⁻¹, mettent en évidence les bandes **D** et **G**. La bande **D** présente une faible intensité pour les tubes HiPCO de départ, indiquant un degré d'ordre élevé. L'intensité de la bande **D** augmente fortement dès le taux de fluoration le plus bas (F/C = 0,05) puis croît progressivement avec l'augmentation du taux de fluoration, indiquant une modification brutale des tubes par l'incorporation d'un atome de

fluor pour 20 atomes de carbone ($F/C = 0,05$) puis la dégradation progressive de l'édifice par fluoration. Cette évolution est mise en évidence par l'évolution du rapport I_D/I_G en fonction de F/C qui augmente également avec le rapport F/C selon le même mode, rapide au départ puis plus progressif ensuite. Les deux méthodes de fluoration conduisent à un rapport I_D/I_G similaire (le point entouré correspond à l'échantillon obtenu par fluoration directe). Cette évolution des paramètres Raman montre qu'un faible taux de fluoration, correspondant à un atome de fluor pour 20 atomes de carbone, suffit pour modifier considérablement les modes de vibration des tubes.

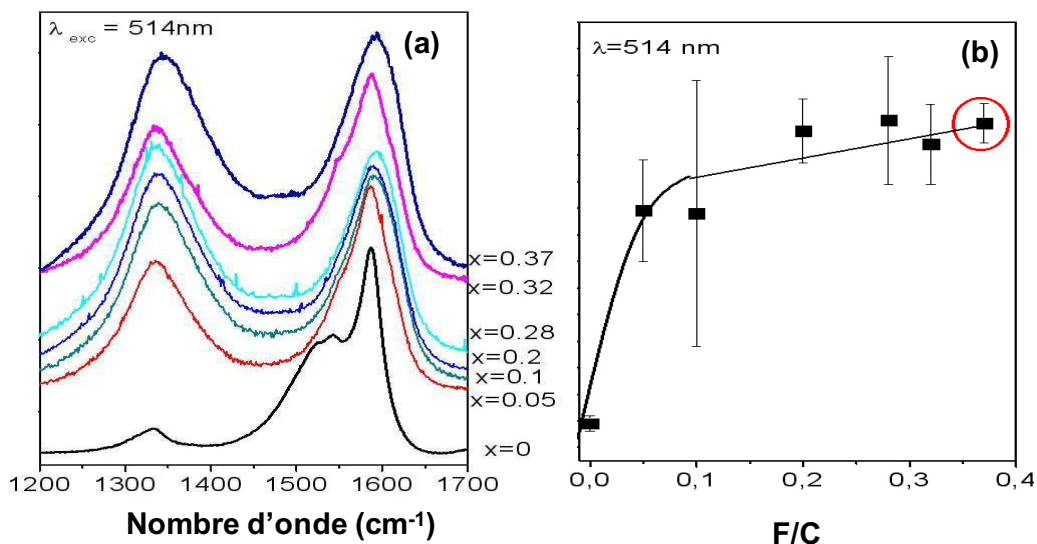


Figure 1 : (a) Spectres Raman pour une source d'excitation de 514 nm des SWCNTs HiPCO et leurs produits fluorés par différentes méthodes, (b) Evolution du rapport I_D/I_G avec F/C .

Les spectres Raman des SWCNTs présentent également une spécificité à basses fréquences, avec la présence de bandes qualifiées les modes de respiration radiale (ou modes radiaux). Ces modes, appelés également modes « RBM » (Radial Breathing Mode), se situent entre 160 et 200 cm^{-1} . Ils impliquent une vibration des atomes de carbone dans un plan perpendiculaire à l'axe de SWCNTs semblable à un gonflement/rétraction du tube et qui peut être imagée comme une respiration (voir Annexe 2). Son nombre d'onde est inversement proportionnel au diamètre du tube. Ces modes RBM, impliquant les diamètres des nanotubes

monocouches, donnent indirectement leur chiralité (n,m). La Figure 2 présente les spectres Raman en modes RBM enregistrés à différentes longueurs d'onde (458, 514 et 1064 nm). Ces différentes énergies d'excitation permettent de sonder différentes populations de diamètre des tubes présents au départ. En effet, lorsque les longueurs d'onde excitatrice et de vibration en modes RBM sont proches, les bandes sont exaltées, c'est le phénomène de Raman résonant. En modifiant la longueur d'onde excitatrice, et donc son énergie, différentes énergies de vibration sont approchées selon le diamètre des tubes (sa chiralité, son état électronique). La résonance concernera alors différents diamètres. Du fait de l'échantillon, seuls les tubes qui sont en condition de résonance sont observés⁴ (voir Annexe 2).

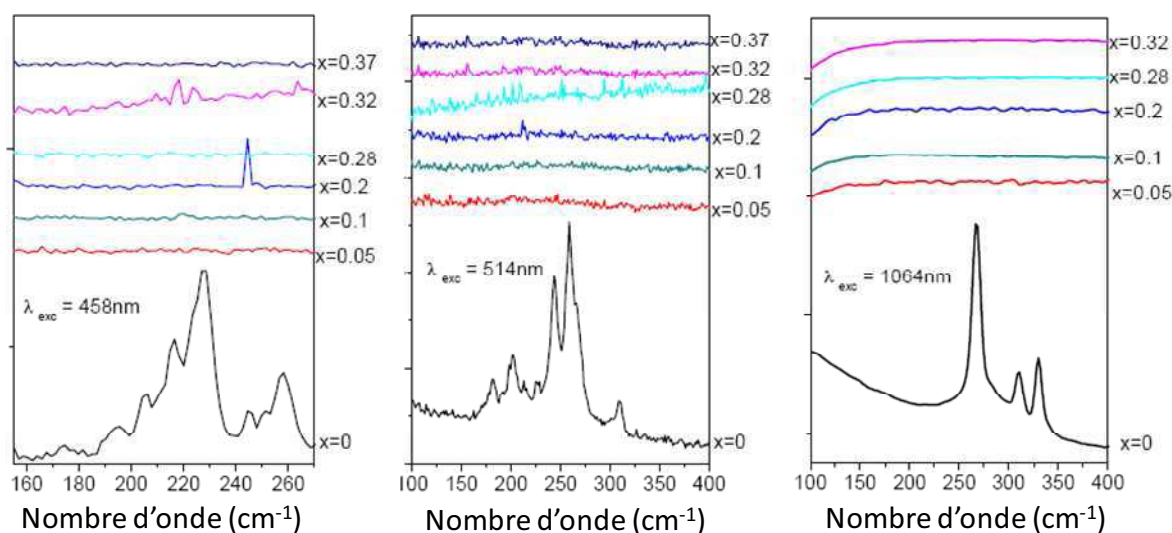


Figure 2 : Modes « RBM » à différentes longueurs d'onde de SWCNTs HiPCO de départ et leurs produits fluorés par différentes méthodes.

Pour toutes les longueurs d'onde excitatrices, les modes RBM disparaissent au plus faible taux de fluoration ($F/C = 0,05$). Les raisons pour lesquelles les modes RBM disparaissent tous simultanément quelle que soit l'énergie d'excitation sont multiples : 1) un changement de symétrie en raison des liaisons C-F covalentes créées lors de la fluoration ; 2) une diminution du mouvement oscillatoire dans la direction radiale et l'augmentation de masse de l'unité vibrante^{5,6}. A cause de la forte électronégativité du fluor, nous privilégions l'hypothèse selon laquelle l'introduction d'une faible proportion de fluors

perturbe probablement la structure électronique des nanotubes monocouches.

Pour vérifier cette hypothèse, des mesures d'absorption optique dans les domaines UV-visible et proche infrarouge (UV-Vis-NIR) ont aussi été réalisées. Cette technique est particulièrement bien adaptée pour sonder le changement de structure électronique d'un nanotube monocouche. Elle nécessite une séparation des SWCNTs en solution. Pour cela, les SWCNTs de départ et fluorés sont dispersés dans un solvant, en l'occurrence l'eau lourde D_2O ($0,2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$) en présence de Dodecylbenzène Sulfonate de Sodium (SDS) (0,7% en masse) selon la procédure décrite par O'Connell et *al.*⁷. L'absorption optique a été enregistrée entre 1700 et 500 nm sur les tubes en suspension.

La Figure 3 a montre les spectres d'absorption UV-Vis-NIR des SWCNTs HiPCO, qui présente plusieurs transitions entre les singularités de Van Hove (flèches), inversement proportionnelles aux diamètres des nanotubes. S_{ii} et M_{ii} indiquent les transitions entre les $i^{\text{èmes}}$ singularités des SWCNTs semi-conducteurs (S) et métalliques (M) (S_{11} et M_{11} sont relatifs aux premières singularités (détails en Annexe 2). Ces transitions caractéristiques de la structure électronique des SWCNTs ont totalement disparu dès 0,05 (F/C) (Figure 3 b). L'introduction des fluors sur le réseau carboné change drastiquement leur structure électronique. De plus, tous les pics des différentes transitions sont affectés par la fluoration, indiquant qu'aucune sélectivité n'est à signaler en diamètre et en nature des SWCNTs (semi-conducteurs ou métalliques).

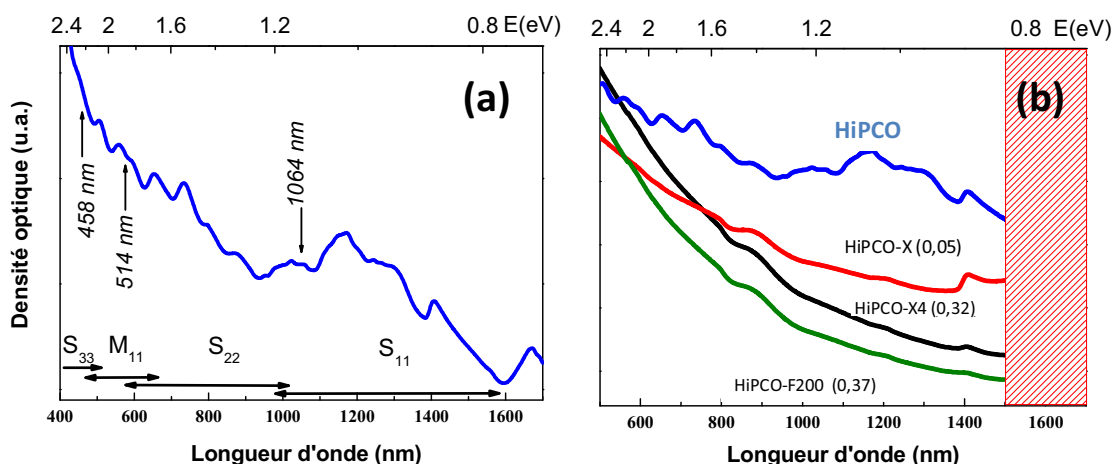


Figure 3 : Spectres d'absorption optique UV-Vis-NIR : (a) tubes HiPCO, S_{ii} (semi-conducteur) et M_{ii} (métallique) symbolisent différentes transitions de Van Hove ; (b) tubes HiPCO et HiPCO fluorés par F_2 et XeF_2 avec différents taux de fluoration. La zone rouge correspond à la région d'absorption de D_2O .

L'hypothèse déduite des analyses Raman en modes RBM a pu être vérifiée par l'absorption optique en UV-Vis-NIR. Le changement de structure électronique des SWCNTs est observé dès le plus faible taux de fluoration quel que soit le diamètre et la nature des nanotubes. Cet effet, observé à F/C égal à 0,05, signifie que la fluoration est homogène sur l'ensemble des nanotubes. A ce faible taux de fluoration, la répartition du fluor pourrait se localiser sur les tubes extérieurs des fagots. Dans ce cas, la réponse des tubes à l'intérieur des fagots devrait être observée en modes RBM, et sur les bandes **D** et **G**. Nos résultats indiquent au contraire, une répartition sur tous les tubes quelle que soit leur position initiale dans le fagot. La particularité de l'agent fluorant XeF_2 qui permet un mélange intime du gaz avec les SWCNTs favorise cette fluoration homogène, les fluors atomiques naissants pouvant diffuser de manière uniforme sur l'ensemble des SWCNTs dans les fagots. A un taux de fluoration plus élevé (0,32 pour HiPCO-X4 et 0,37 pour HiPCO-F200), les deux méthodes de fluoration ne donnent pas de différences particulières, le rapport I_D/I_G , ainsi que les spectres d'absorption optique sont identiques. Il est à noter que par fluoration directe (à 200°C), à $F/C = 0,04$, les modes RBM des tubes sont atténués mais conservés

(Figure 4). Le processus semble moins homogène.

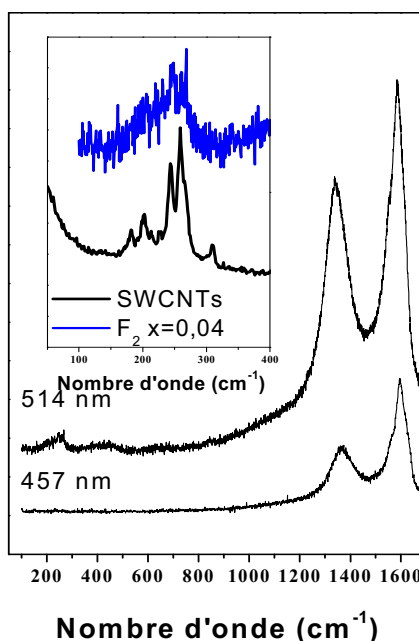


Figure 4 : Modes « RBM » de SWCNTs HiPCO fluorés par fluoration directe ($F/C = 0,04$) pour deux longueurs d'onde d'excitatrice

2.4 RMN du solide

Afin de faciliter la comparaison, nous avons choisi de présenter les résultats uniquement pour les deux échantillons possédant un taux de fluoration proche, à savoir HiPCO-X4 ($F/C = 0,32$) obtenu par décomposition de XeF_2 et HiPCO-F200 ($F/C = 0,37$) obtenu par fluor gazeux.

Les spectres RMN du ^{19}F enregistrés à 20 kHz (Figure 5 a) diffèrent selon la méthode de fluoration. HiPCO-F200 préparé par fluoration directe présente un pic intense à -163 ppm, attribué aux liaisons C-F covalentes alors que pour HiPCO-X4 obtenu par fluoration contrôlée, en plus de la contribution des liaisons C-F covalentes, un pic supplémentaire apparaît à -152 ppm signifiant la présence d'atomes de carbone en faible interaction avec ceux de fluor. En effet, l'apport successif de fluor atomique naissant par décomposition de l'agent fluorant est une méthode plus douce comparée à la fluoration directe. Les atomes

de fluor se répartissent de manière plus homogène sur les parois des nanotubes monocouches. Au contraire, les parties fluorées créées par la fluoration directe sous flux de fluor gazeux semblent plus concentrées sur les défauts des SWCNTs et le produit fluoré est moins homogène.

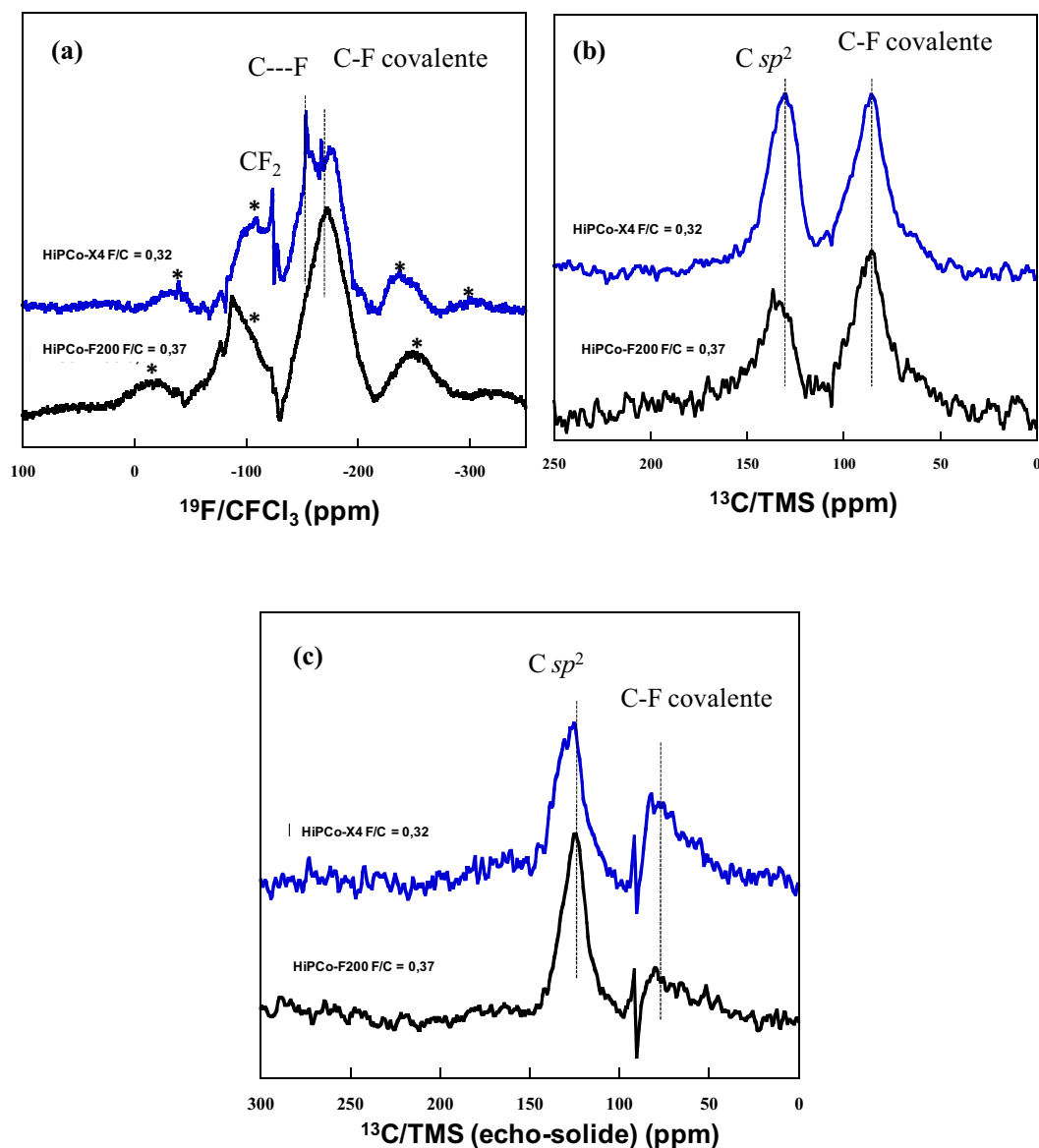


Figure 5 : Spectres RMN du solide des tubes HiPCO fluorés par fluor gazeux et XeF_2 : (a) ^{19}F MAS à 20 kHz, (b) $^{19}\text{F} \rightarrow ^{13}\text{C}$ CP-MAS à 20 kHz et (c) ^{13}C MAS echo-solide. (*) Bandes de rotation.

Les spectres CP-MAS indiquent la présence simultanée des liaisons C-F covalentes et de parties graphitiques où les carbones sont hybridés sp^2 avec des bandes caractéristiques, situées à 86 et 130 ppm, respectivement (Figure 5 b). En

condition de polarisation croisée $^{19}\text{F} \rightarrow ^{13}\text{C}$, le fait d'observer les carbones sp^2 non fluorés implique qu'ils soient en interaction, même faible, avec le fluor présent sur les liaisons C-F voisines. Par contre, la quantitativité est perdue par cette séquence. La séquence « echo – solide » a donc été également utilisée (Figure 5 c) afin d'extraire des informations sur le rapport F/C (Tableau 2). Un rapport de 0,29, déterminé par la méthode RMN, est inférieur à celui obtenu par prise de masse (0,32) pour HiPCO-X4. En effet, la prise de masse ne considère que la formation de groupements CF, majoritairement présents dans le carbone fluoré. L'origine de cette surestimation de F/C est la présence des groupements CF_2 , mise en évidence par la RMN du fluor par le pic à -120 ppm (Figure 5 a). Au contraire, pour la fluoration directe, le rapport F/C déterminé (0,40) est supérieur à 0,37 obtenu par prise de masse. Par analogie avec d'autres nanocarbones, quand le taux de fluoration est sous estimé par prise de masse, cela signifie qu'une décomposition partielle s'est produite lors de la fluoration en formant des groupements volatiles CF_4 et C_2F_6 . Ce phénomène s'est probablement produit sur les tubes externes des fagots où le fluor moléculaire était en sur-stœchiométrie. La fluoration contrôlée par XeF_2 semble éviter cette décomposition mais cela se réalise avec création qu'un petit nombre de CF_2 . La composition corrigée de HiPCO-X4 pourrait être $\text{CF}_{0,29}(\text{CF}_2)_{0,015}$, soit $\text{CF}_{0,32}$.

Echantillon	F/C (prise de masse)	F/C (RMN ^{13}C)
HiPCO-X4	0,32	0,29
HiPCO-F200	0,37	0,40

Tableau 2 : Taux de fluoration déterminé par prise de masse et par RMN ^{13}C .

En croisant les différentes informations issues du Raman, de l'absorption UV-Vis-NIR et de la RMN, nous pouvons formuler un mécanisme hypothétique de fluoration. La Figure 6 résume schématiquement les différences de répartitions des atomes de fluor pour les fluorations contrôlée et directe. La méthode par XeF_2 permet de répartir les fluors sur toute la surface du tube, quelle que soit sa position

dans le fagot, et indépendamment de la structure électronique initiale. L'augmentation du taux de fluoration se réalise en gardant l'espacement entre atomes de fluor si bien que le nombre de carbones sp^2 non fluorés en faible interaction avec le fluor reste important même au plus fort taux de fluoration. Ceci a été démontré par RMN. A taux de fluoration proche, les zones fluorées sont plus denses avec F_2 et moins bien réparties sur la surface.

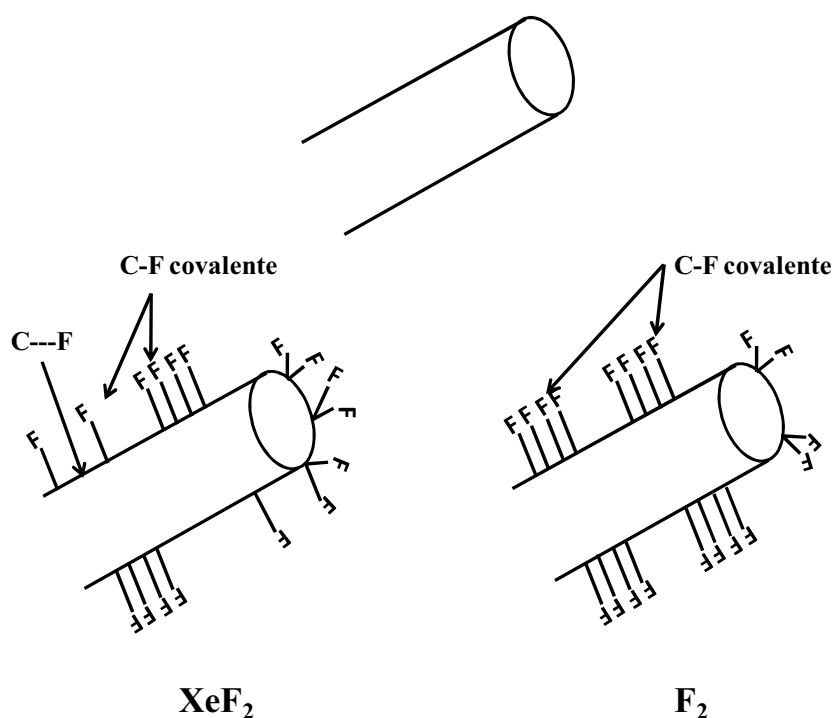


Figure 6 : Schéma du mécanisme de fluoration par la décomposition de XeF_2 et par F_2 .

III. Effet de la courbure

Le déplacement chimique en RMN ^{19}F des nanotubes HiPCO fluorés a été mesuré à -163 ppm, alors que les autres nanocarbones étudiés et le graphite fluoré présentent une valeur de -190 ppm. Lorsque la covalence est affaiblie, par hyperconjugaison par exemple, le déplacement chimique en ^{19}F augmente. Une valeur de -163 ppm suggère cet affaiblissement. Pour comprendre ce fait expérimental, des nanotubes de diamètres différents ont aussi été étudiés en gardant le nombre de parois égal à 1 et en changeant le mode de synthèse (par arc

électrique et CVD catalysée) ou le nombre de parois avec des bi ou des multiparois (Tableau 3). Les SWCNTs, DWCNTs et MWCNTs sont tous des produits commerciaux « Helix ». Leurs synthèses consistent en l'utilisation de la méthode CVD catalysée par Co et Mo (« CoMoCat »). La décomposition de CO est réalisée à une température comprise entre 700 et 950°C et à une pression variable entre 1 à 10 atm⁸.

	Appellation	Méthode de synthèse	Pureté	Diamètre moyen* $\langle \Phi \rangle$ (nm)	F/C
SWCNTs	HiPCO	CVD Fe	> 95%	1,1	0,37
	Helix	CVD Co	90%	1,3	0,61
	EA	Electro-arc	> 95%	1,5	0,32
DWCNTs	Helix-D	CVD	90%	~4	0,42
MWCNTs	Helix-M	CVD	95%	10-30, 20-40 40-60, 60-100	0,43
CNFs	MER	CVD	> 90%	140 +/-30	0,39

* Données de fabricants

Tableau 3 : Différents nanotubes utilisés pour l'étude de l'effet de la courbure.

L'obtention des phases fluorées des différents SWCNTs a été réalisée de telle sorte que leur taux de fluoration reste dans une même gamme, proche de 0,40. Le Tableau 3 résume les conditions de fluoration.

Notre comparaison est basée sur l'étude du diamètre extérieur des tubes, il faut au préalable s'assurer que la fluoration des DWCNTs n'affecte que les parois externes sans toucher aux parois internes. Afin de le vérifier, deux techniques ont été utilisées : la spectroscopie Raman en modes « RBM » et la RMN du ¹³C. La première méthode permettra également de préciser les diamètres des SWCNTs.

3.1 Analyse préliminaire

La Figure 7 présente les distributions des diamètres des nanotubes (DWCNTs, DWCNTs fluorés, SWCNTs HiPCO, Helix et EA) calculés à partir de la spectroscopie Raman sur les modes RBM⁹. La formule empirique reliant le diamètre (d) et le nombre d'onde (ω) est la suivante :

$$\omega = A/d + B \text{ (avec } \omega \text{ en cm}^{-1} \text{ et d en nm)}$$

d'après Bachilo et *al.*⁹, la valeur de A et B est de 223,5 cm⁻¹ et 12,5 cm⁻¹ respectivement.

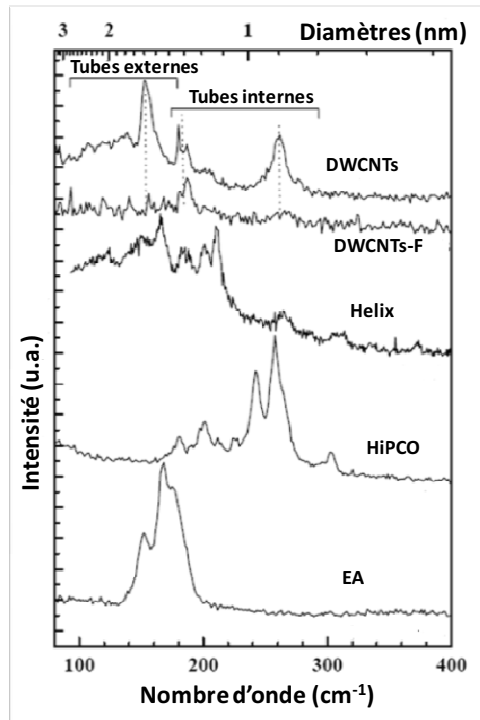


Figure 7 : Spectres Raman en modes « RBM » des DWCNTs initiaux et fluorés en fonction du diamètre calculé à partir du nombre d'onde. Les données des SWCNTs EA, Helix et HiPCO sont aussi représentées.

Les diamètres des tubes HiPCO sont, vus par Raman, centrés autour de 0,9 nm alors que pour les EA, les valeurs sont proches de 1,4 nm, en bon accord avec les données des producteurs (Tableau 3). L'échantillon Helix se différencie avec une distribution de diamètres plus large, mais ceux-ci sont plus élevés que

pour les autres SWCNTs. Le classement suivant peut être établi par ordre croissant de diamètre : HiPCO < EA < Helix.

On distingue également sur la Figure 7 les contributions des tubes internes et externes des DWCNTs. Après fluoration, les bandes relatives aux tubes externes disparaissent tandis celles des tubes internes persistent avec cependant des intensités atténuées.

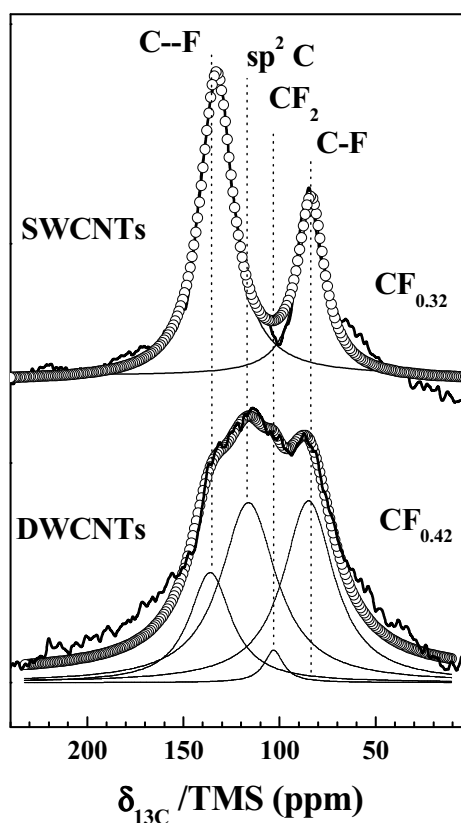


Figure 8 : Spectres RMN ^{13}C à 10 kHz des EA et DWCNTs fluorés : (trait plein) spectres expérimentaux (○) spectres simulés ainsi que leur déconvolution.

Les spectres RMN ^{13}C ont été enregistrés à une vitesse de rotation de 10 kHz, puis déconvolués à l'aide de Lorentziennes (Figure 8). La déconvolution du spectre des SWCNTs EA fluorés nécessite deux contributions relatives aux liaisons C-F covalentes situées à 84 ppm et aux carbones non fluorés hybridés sp^2 en faible interaction avec les atomes de fluor (C--F) localisée à 131 ppm. Deux

contributions supplémentaires sont nécessaires pour parfaitement déconvoluer le spectre des DWCNTs fluorés : une de faible intensité attribuée aux atomes de carbone impliqués dans les groupements CF_2 (110 ppm) et l'autre, plus intense, présentant un déplacement chimique de 120 ppm. Ce signal intense supplémentaire est donc attribué aux atomes de carbone non fluorés localisés sur les tubes internes des DWCNTs. En effet, une telle valeur de $\delta_{13\text{C}}$ est proche de celle d'un graphite pur. En considérant ces deux analyses, Raman et RMN, les atomes de fluor peuvent être sans ambiguïté localisés sur les parois externes des DWCNTs, cette conclusion étant en accord avec les travaux de Touhara et *al.*^{10,11}. Le déplacement chimique en ^{19}F sera donc bien caractéristique de liaisons C-F de tubes de diamètres supérieurs aux SWCNTs.

3.2 Effet du diamètre des nanotubes

Le premier indicateur de la covalence pour la liaison C-F sera le déplacement chimique en ^{19}F , extrait des spectres MAS enregistrés à 14 kHz (Figure 9 a). Les SWCNTs synthétisés par arc électrique puis fluorés (notés EA-F) avec une composition de $\text{CF}_{0,32}$ présentent un déplacement chimique du pic isotrope le plus intense, lié aux C-F covalentes, à -168 ppm alors que ce même pic se situe à -163 ppm pour des HiPCO fluorés (noté HiPCO-F). Pour l'échantillon Helix avec $\text{F/C} = 0,61$ la valeur mesurée est -180 ppm. Ce décalage vers un déplacement chimique plus faible dans la série HiPCO, EA et Helix, implique un renforcement du caractère covalent de la liaison C-F. La raison de cette évolution est à corrélérer aux propriétés intrinsèques des SWCNTs et plus particulièrement au diamètre des tubes, caractéristique du procédé de synthèse. L'augmentation du diamètre des nanotubes entraîne un déplacement chimique des produits fluorés vers une valeur plus basse. L'hypothèse d'un effet de la courbure sur la covalence de la liaison C-F peut donc être envisagée pour expliquer ce phénomène, et doit être dans un premier temps confrontée aux résultats des DWCNTs, MWCNTs et

CNFs fluorés. Pour mémoire, les graphites fluorés préparés à haute température présentent un caractère purement covalent contrairement aux composés d'intercalation du graphite impliquant F^- (GIC-F) qui possèdent une liaison C-F à covalence affaiblie due à l'hyperconjugaison (*cf.* chapitre 1). Cet affaiblissement du caractère covalent se traduit par un déplacement chimique de la liaison C-F égal à -190 ppm dans un graphite fluoré et de -147 ppm pour les composés GIC-F.

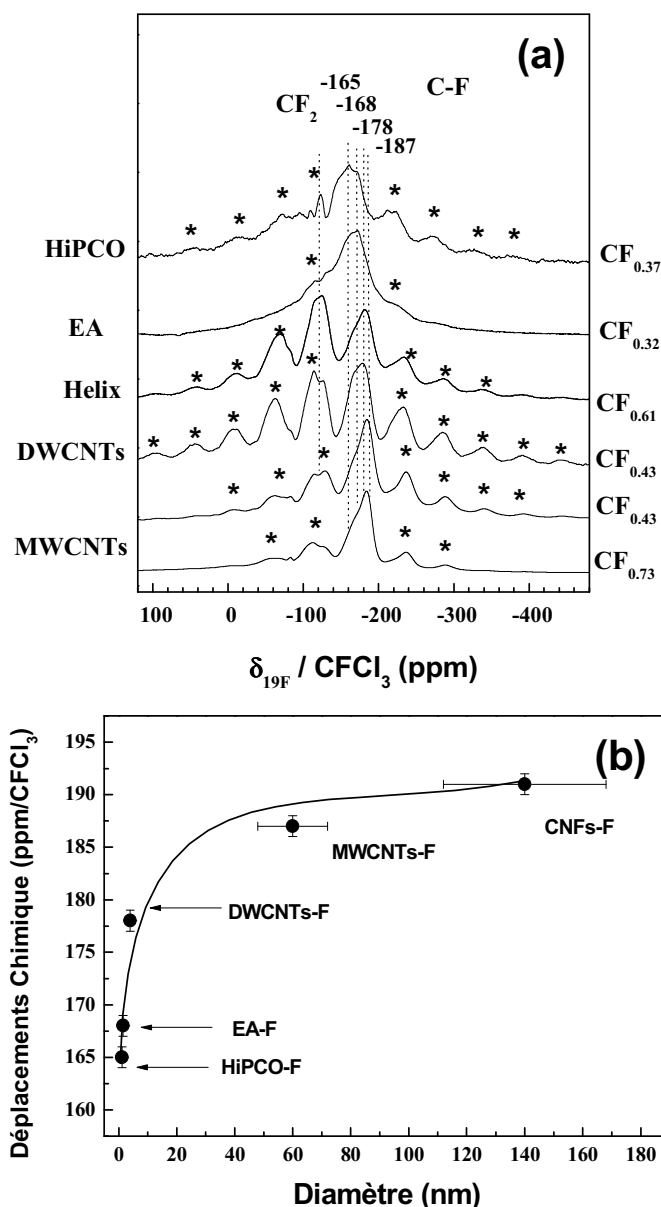


Figure 9 : (a) Spectre RMN ^{19}F à 14 kHz des SWCNTs, DWCNTs et MWCNTs fluorés. (b) Déplacements chimiques ($\delta_{19F}/CFCI_3$) en fonction du diamètre des nanotubes.

Dans la série élargie aux DWCNTs, MWCNTs et CNFs, l'ordre croissant

des diamètres est le suivant : $\text{HiPCO} < \text{EA} < \text{Helix} < \text{DWCNTs} < \text{MWCNTs} < \text{CNFs}$. Sans exception, les déplacements chimiques diminuent quand le diamètre moyen des nanotubes augmente. Cette valeur est égale à -163 ppm pour les plus petits diamètres (HiPCO) et diminue quand la courbure décroît pour tendre vers -190 ppm pour les nanofibres fluorées, valeur proche de celle du graphite fluoré. Les valeurs intermédiaires sont -168, -178 et -187 ppm pour les SWCNTs EA, les DWCNTs et les MWCNTs respectivement. Cette évolution du déplacement chimique en fonction du diamètre est illustrée en Figure 9 b, qui prend en compte également les CNFs fluorées. La courbure des nanotubes influe sur la force des liaisons C-F. Il faut noter que les SWCNTs Helix ne sont pas présentés dans cette figure à cause de sa distribution en diamètres large.

IV. Fluoration des fullerènes

Les graphites fluorés planaires (plans déformés plus exactement) sont considérés comme le cas limite pour lequel le diamètre est infini et les liaisons C-F sont purement covalentes. Ceci nous amène naturellement à étudier l'autre limite où la courbure est maximale du fait de la géométrie sphérique : le fullerène C_{60} .

La fluoration des fullerènes par voie gazeuse et par la méthode de décomposition d'agents fluorants a été largement étudiée (*cf.* chapitre 1). Dans cette étude, trois échantillons ont été spécialement synthétisés par fluoration directe à température ambiante, 133 et 300°C. L'objectif initial de ces expérimentations était de tendre vers la composition maximale en fluor à l'état solide. En effet, pour les fullerènes possèdent un taux de fluoration significatif, seule la composition maximale $\text{C}_{60}\text{F}_{48}$ possède une géométrie sphérique. Les conditions de fluoration ont été optimisées pour tendre vers cette fluoration limite. Au-delà, la fluoration forme un composé liquide qui peut approcher la

stœchiométrie $C_{60}F_{60}$.

	$\delta_{19F}/CFCl_3$ (ppm)	δ_{13C}/TMS (ppm)			x dans $C_{60}F_x$	
					Prise de masse	RMN
C_{60} -RT	-151	89	73	139	$C_{60}F_{43,5}$	$C_{60}F_{45,2}$
C_{60} -133	-136,7, -145,4, -153,7, -162,9, -170,7	90	85	140	$C_{60}F_{39,1}$	$C_{60}F_{47,2}$
C_{60} -300	-137,5, -145,2, -154,2, -164,2, -171,7	90	85	140	$C_{60}F_{44,6}$	$C_{60}F_{47,7}$

Tableau 4 : C_{60} fluorés à température ambiante (RT), 133 et 300°C, leurs taux de fluoration évalués par prise de masse et RMN et leurs déplacements chimiques.

Avant de considérer la fluoration, les fullerènes sont déshydratés et exempts de solvant sous vide dynamique à 180°C pendant 20 heures. La fluoration a été réalisée sous fluor moléculaire dans le dispositif décrit au chapitre 2. La fluoration à température ambiante sous flux de fluor pur a duré 2 semaines avec une masse initiale de 50 mg de fullerène. Cette réaction conduit à une composition chimique maximale de $C_{60}F_{43,5}$ évaluée par prise de masse. Le produit final présente une couleur brune. Il faut noter que, quelles que soient les conditions de synthèse, la composition chimique du fullerène fluoré déterminé par prise de masse peut être sous-estimée car la formation d'espèces volatiles durant la fluoration est probable. La détermination utilisant la RMN fût donc appliquée afin d'approcher du taux réel de fluoration (Tableau 4).

En raison de l'instabilité des fullerènes à haute température, la fluoration doit être optimisée dans chaque cas en tenant compte de la durée, de la température réactionnelle et de la masse initiale. Le fullerène le plus fluoré a été synthétisé avec une masse initiale de 100 mg à 300°C pour une durée de 4 heures, l'aspect du produit obtenu étant une poudre de couleur blanche ($C_{60}F_{44,6}$ par prise de masse). Le composé à taux de fluoration intermédiaire ($C_{60}F_{39,1}$) a été obtenu à

partir de 100 mg de fullerène à 133°C pour une durée de 48 heures. Ce produit était blanc. Les produits seront notés $C_{60}-T_F$. Quelles que soient les conditions de fluoration, les produits fluorés obtenus sont stables à l'air à long termes car ni prise de masse, ni changement des spectres DRX et RMN ^{19}F ne furent observés même quelques mois après la synthèse.

La couleur des produits fluorés obtenus change en fonction du taux de fluoration puisqu'ils présentent une couleur brune avec une composition $C_{60}F_{43,5}$ et passent à une couleur blanche pour $C_{60}F_{44,6}$. L'augmentation du taux de fluoration s'accompagne de la réduction des transitions π/π^* avec une augmentation du gap HOMO-LUMO. Les molécules de fluorofullerène adoptent alors un caractère isolant, qui réduit la probabilité d'une transition électronique au sein de la molécule. Cette augmentation du taux de fluoration entraîne une ouverture du gap HOMO-LUMO avec le déplacement de la bande d'absorption vers de plus haute énergie. Le matériau perd sa couleur sombre. Ainsi, une série de différentes couleurs brune, rouge, jaune-verte, blanc-cassée et blanc crème a été clairement observée pour des produits de composition $C_{60}F_n$ ($n = 2, 8, 18, 20, 36$ et 48 , respectivement)^{12,13}. En comparant ces couleurs avec celles obtenues par nos synthèses, à savoir de couleur brune pour C_{60} -RT et blanche pour C_{60} -133 et C_{60} -300, il est à noter que pour C_{60} -133, le taux de fluoration a certainement été sous-estimé par prise de masse. Cette sous-estimation doit être confirmée par RMN.

Le diffractogramme de C_{60} -RT relève une faible cristallinité contrairement aux deux autres échantillons (C_{60} -133 et C_{60} -300) pour lesquels une augmentation de cristallinité est mise en évidence (Figure 10). La structure du fullerène de départ se décrit avec un groupe d'espace Fm3m et un paramètre $a = 1,417$ nm pour un réseau cubique à face centrée (f.c.c.). Cette valeur a parfois été reportée avec un léger écart par rapport à celle donnée ci-dessus (1,4198 nm par

exemple¹⁴) ; ceci peut être attribué aux résidus de solvant, à l'humidité ou aux traces de C₇₀. Les produits C₆₀-133 et C₆₀-300 présentent une structure avec le même groupe d'espace Fm3m que le fullerène de départ d'après l'indexation de diffractogramme. Cependant, le paramètre a est supérieur : 1,721 nm à cause de l'accommodation des atomes de fluor dans la molécule.

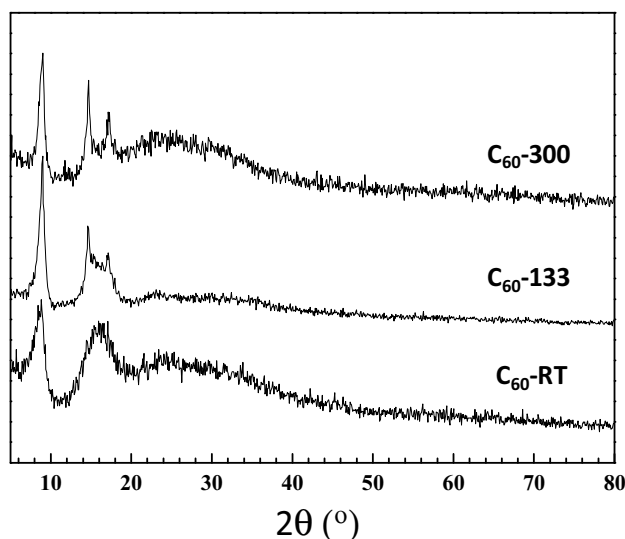


Figure 10 : Diffractogrammes des fullerènes fluorés synthétisés à différentes températures.

La spectroscopie IR est une technique simple à mettre en œuvre pour déterminer la nature des liaisons en première approche (Figure 11). Le domaine de nombre d'onde induisant la vibration (élongation) des liaisons C-F se trouve entre 950 et 1350 cm⁻¹ (Figure 11 a)¹⁵. Dans les études spectroscopiques sur les graphites fluorés préparés à haute température ((CF)_n), où le caractère covalent est prédominant, un pic étroit à 1220 cm⁻¹ est observé^{16,17}. Par contre, cette valeur est égale à 1100 cm⁻¹ pour un composé de graphite fluoré préparé à température ambiante sous atmosphère catalytique de fluorures volatiles¹⁸⁻²⁰. La covalence de la liaison C-F dans ce type de composés peut être renforcée durant une post-fluoration à une température plus élevée sous fluor moléculaire et le nombre d'onde IR tend alors progressivement vers 1220 cm⁻¹ quand le caractère covalent augmente.

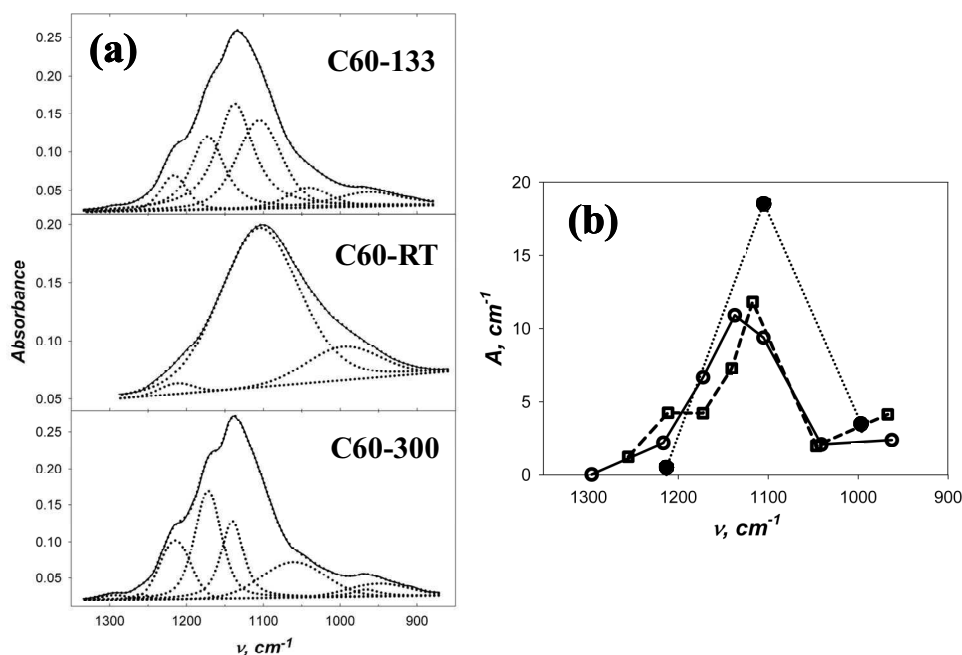


Figure 11 : Spectres IR des fullerènes fluorés à différentes températures : (a) spectres expérimentaux (traits pleins) et spectres déconvolués (pointillés) (b) ●, ○ et □ correspondent aux surfaces de chacune des contributions séparées pour C₆₀-RT, C₆₀-133 et C₆₀-300 respectivement.

Dans le cas des fullerènes fluorés, la bande de vibration C-F consiste en une superposition des bandes lorentziennes correspondantes aux différentes liaisons C-F, mises en évidence par la déconvolution des spectres. La comparaison suivante est réalisée en supposant que la fréquence de la vibration d'élongation est plus sensible aux variations de la constante de force d'élongation que celles de la structure locale ou dues à l'addition de fluor. Le nombre d'onde des bandes principales est compris entre 1041 et 1216 cm^{-1} . Le déplacement du centre du massif révèle que la constante de force d'élongation est inférieure comparé aux composés (CF)_n, ainsi, le caractère covalent dans ces composés est affaibli. Les aires des bandes des fullerènes fluorés sont ensuite comparées (Figure 11 b), le maximum est déplacé de 1105 à 1120 cm^{-1} pour les C₆₀-RT et C₆₀-133/300 respectivement, indiquant que la covalence augmente avec la température de fluoration.

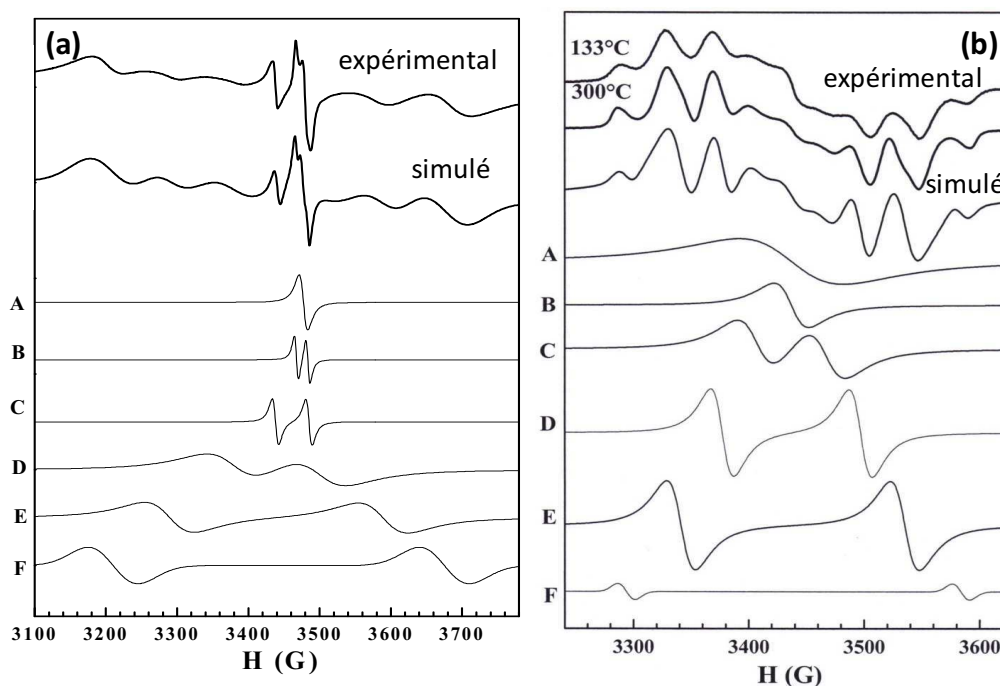


Figure 12 : Spectres RPE enregistrés à température ambiante et les simulations : (a) C₆₀-RT, (b) C₆₀-133 et C₆₀-300.

Quel que soit l'échantillon, les spectres RPE des fullerènes fluorés sont complexes avec plusieurs contributions (Figure 12). Les spectres des C₆₀-133 et C₆₀-300 sont similaires alors que celui de C₆₀-RT se différencie. Une structure superhyperfine (SSHF) peut se produire à cause de l'interaction des liaisons pendantes (LP), identifiées comme les porteurs de spin dans les fullerènes fluorés, avec les noyaux de fluor 19. 6 signaux sont nécessaires pour parfaitement simuler le spectre et les paramètres tels que la constante de couplage hyperfin (A) et la largeur pic-à-pic (ΔH_{pp}) sont présentés au Tableau 5. De faibles différences sont observées pour le facteur g, qui est proche de $2,003 \pm 0,001$, il n'est donc pas inclus dans ce tableau. La constante de couplage hyperfin A est reliée à la distance entre les atomes de carbone adjacents dans un pentagone (0,145 nm) et dans un hexagone (0,140 nm).

La simulation avec le logiciel Bruker WinSimfonia a été réalisée avec les paramètres proposés par Belaish et *al.*²¹. Grâce à la mesure *in situ* des spectres

RPE, différentes SSHF ont été observées par ces auteurs avec l'augmentation du taux de fluoration en plus des signaux initiaux simples (18 et 90 G). Une paire est observée après l'exposition au fluor gazeux pendant 24 heures avec $A = 206$ G et deux autres signaux ($A = 119$ et 279 G) après fluoration de très longue durée. Chacun des doublets est associé aux différents sites, avec différentes distances C-C ou C-F, qui conduit à des couplages hyperfins variés.

Ligne	C ₆₀ -RT		C ₆₀ -300 (C ₆₀ -133)	
	ΔH_{pp} (G)	A (G)	ΔH_{pp} (G)	A (G)
A	12	-	90	-
B	6	16	30	-
C	9	35	35	60
D	80	120	20	120
E	70	300	25	194
F	70	465	15	290

Tableau 5 : Paramètres utilisés pour la simulation des spectres RPE.

Le spectre RPE du C₆₀-RT se différencie des autres spectres par la présence d'un signal fin, comme celui reporté par Belaish et *al.*²¹. Cet échantillon peut être considéré comme un composé intermédiaire en termes de taux de fluoration.

La technique RPE a déjà été utilisée pour analyser les environnements locaux des LP dans les graphites fluorés^{16,17}. Dans les échantillons présentant un faible désordre structural, l'environnement est similaire pour l'ensemble des LP et la SSHF avec 6 noyaux de fluor voisins s'en trouve résolue. Dans le cas contraire, les défauts structuraux résultent en une multitude de distances C-F et donc différentes constantes de couplage hyperfin, qui conduit à la non-résolution de la SSHF. La similitude des spectres RPE confirme que les environnements locaux des LP pour C₆₀-133 et C₆₀-300 sont identiques, les paramètres utilisés pour la simulation des deux spectres étant similaires malgré des conditions différentes de fluoration. Ceci suppose, d'une part, que les taux de fluoration sont similaires, et

de l'autre, que la fluoration est optimale. En effet, les similitudes des spectres RPE suggèrent que les LP sont localisées dans un environnement identique, indiquant ainsi qu'une longue exposition sous fluor gazeux à 133°C ou une fluoration à haute température forme un composé quasi-saturé. Cette conclusion partielle doit maintenant être confirmée par RMN quantitative.

Les spectres RMN ^{13}C ont été enregistrés selon deux séquences : « echo solide » et polarisation croisée (Figure 13 a et b). Les spectres ont été déconvolués en deux pics intenses pour les échantillons obtenus à 133 et à 300°C, relatifs aux atomes de carbone en interaction forte avec le fluor (C-F covalent) à 90 et 85 ppm. Les carbones hybridés sp^2 en faible interaction avec un fluor voisin, qui présentent une bande à 140 ppm, complètent la déconvolution. Le spectre du fullerène fluoré obtenu à température ambiante est légèrement différent. Les pics correspondants aux liaisons C-F et aux carbones sp^2 sont toujours présents, cependant, une autre bande isotrope, situé à 73 ppm, est aussi présente. Un tel déplacement chimique n'a jamais été reporté dans la littérature, sa valeur étant intermédiaire entre 45 ppm pour les carbones type diamant (dans $(\text{C}_2\text{F})_n$) et 84-90 ppm pour les liaisons C-F covalentes dans les graphites fluorés.

L'enregistrement en séquence « echo solide » présente la particularité de conserver la totalité du signal de précession libre. Ceci permet une quantification pour extraire les taux de fluoration car aucun noyau ^{13}C n'est perdu par l'application du temps mort de la séquence. Les taux obtenus par cette méthode sont présentés dans le Tableau 4 et des écarts sont constatés par rapport aux taux évalués par prise de masse. Cette sous estimation est due à l'hyperfluoration du fullerène avec la formation des groupements volatiles par rupture du squelette carboné. Pour les échantillons préparés à 300°C et à 133°C, la composition estimée par RMN que l'on peut considérer comme proche de la valeur réelle, confirme la saturation en fluor, entrevue par les autres techniques de

caractérisation. Cette composition s'établit à $C_{60}F_{48}$.

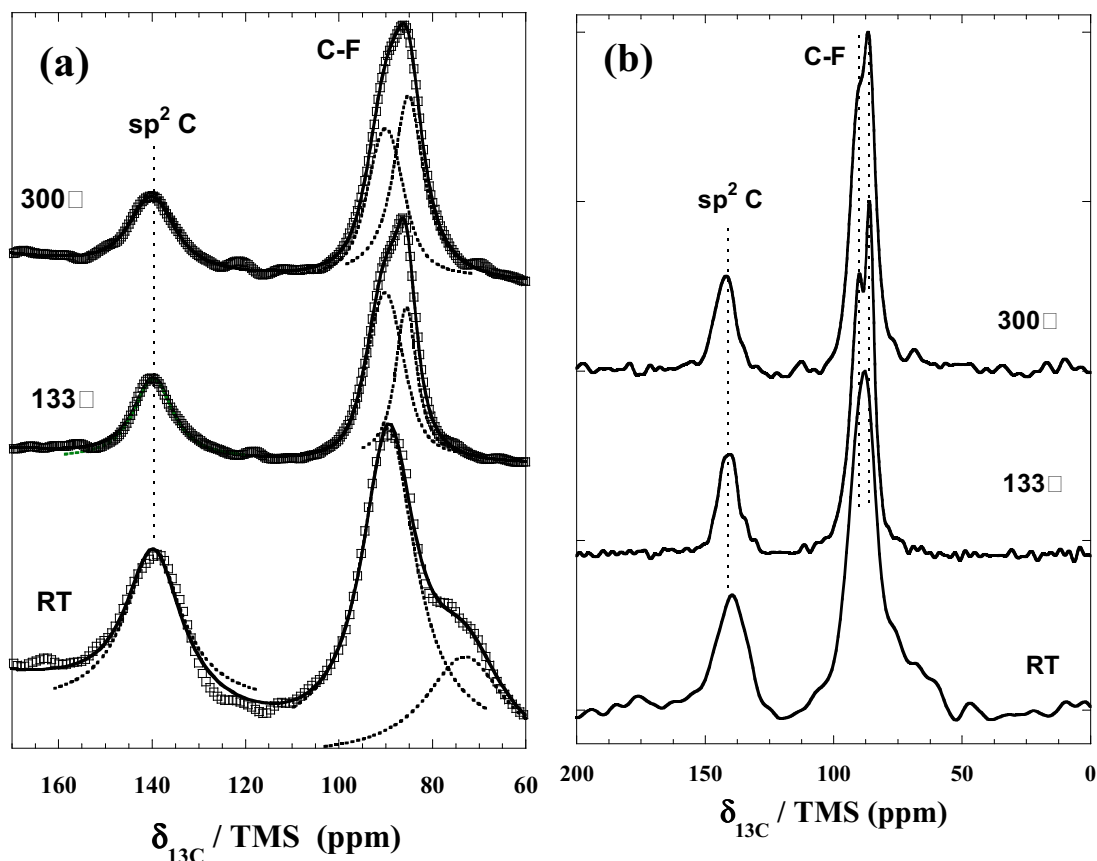


Figure 13 : Spectres RMN ^{13}C obtenus : (a) par une séquence « echo solide », spectre expérimental (\square) et déconvolution (trait plein) ; (b) en polarisation croisée $^{19}F \rightarrow ^{13}C$. Les vitesses de rotation sont fixées à 12 kHz.

Les spectres $^{19}F \rightarrow ^{13}C$ CP-MAS confirment la présence de deux pics à 85 et 90 ppm attribués aux liaisons C-F. Ce léger écart signifie la coexistence d'au moins deux types de liaisons C-F covalentes. La contribution à 140 ppm est celle du carbone en légère interaction avec le fluor voisin.

La RMN ^{19}F a également été employée en statique et à une vitesse de rotation de 30 kHz et ceci à température ambiante (Figure 14 a et b). A l'exception de l'échantillon fluoré à température ambiante qui ne présente qu'un massif centré à -151 ppm, attribué aux différentes liaisons C-F, les fullerènes fluorés à des températures plus élevées présentent plusieurs pics avec des déplacements chimiques proches (voir Tableau 4). La technique MAS employée à haute vitesse

de rotation (30 kHz) permet en effet de mieux séparer ces contributions. Au moins 5 contributions sont présentes, toutes reliées à des liaisons C-F de covalences légèrement différentes, confirmant ainsi les résultats de l'analyse IR.

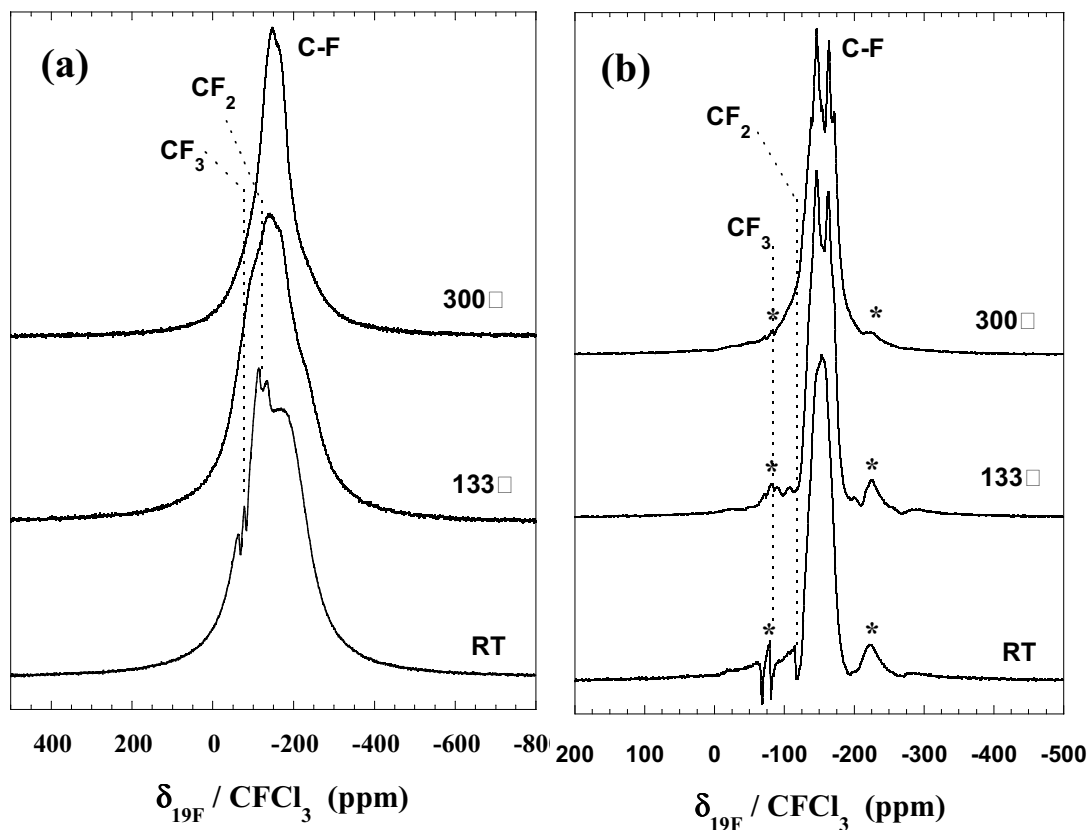


Figure 14 : Spectres RMN du ^{19}F enregistrés à 0 (a) et 30 kHz (b). (*) bandes de rotation.

L'augmentation de la température de fluoration entraîne une diminution de la largeur des pics et une meilleure résolution des bandes isotropes (Figure 14). Les déplacements chimiques des deux pics les plus intenses dans C₆₀-300 et C₆₀-133 sont égaux à -145,2 et -164,2 ppm. L'intensité des autres pics présents à -137,5, -154,2, et -171,7 sont plus faibles. Le pic du spectre RMN statique, centré à -151 ppm, est attribué aux atomes de carbone liés aux atomes de fluor. Ces valeurs sont corrélées avec des liaisons présentant un caractère covalent affaibli. Une covalence forte s'accompagne d'un déplacement chimique en fluor plus faible. Ainsi, une valeur de -190 ppm est mesurée pour les $(\text{CF})_n$ ¹⁷ et $(\text{C}_2\text{F})_n$ ¹⁸ covalents alors que cette valeur est égale à -150 ppm pour des graphites fluorés

préparés à température ambiante qui possède une covalence affaiblie^{19,20}. Ces phénomènes de covalence affaiblie peuvent également être corrélés dans le cas des fullerènes fluorés à l'hyperconjugaison des liaisons C-C avec les liaisons C-F voisines. De plus, la courbure des fullerènes peut aussi expliquer l'affaiblissement de la covalence dans ces produits fluorés.

La force de liaison C-F peut également être évaluée selon la longueur de la liaison C-F à l'aide de la RMN car celle-ci est corrélée avec l'intensité de l'interaction dipolaire. Cependant, la séquence classique utilisant la rotation à l'angle magique et la polarisation croisée de « Hartmann-Hahn » ne permet pas d'obtenir directement les informations quantitatives concernant le couplage dipolaire. Pour s'affranchir de cet obstacle, une séquence appelée « Polarisation croisée inverse » peut être employée (*cf.* Chapitre 2). Cette méthode RMN a permis la détermination des longueurs de liaison C-F dans les graphites fluorés et les composés d'intercalation de graphite fluoré. Cette valeur est égale à $0,138 \pm 0,002$ nm pour les graphites fluorés présentant une structure de type $(C_2F)_n$ ou $(CF)_n$; elle vaut $0,144 \pm 0,002$ nm dans le cas des composé d'intercalation de graphite fluoré. La force de liaison C-F dans ce dernier est affaiblie par rapport à celle dans les graphites fluorés à cause de la coexistence des atomes de carbone non fluorés hybridés en sp^2 et les atomes de fluor voisins qui résulte à une hyperconjugaison. Cette longueur de liaison a pu être extraite pour les fullerènes fluorés à 133 ($C_{60}F_{47,2}$) et 300°C ($C_{60}F_{47,7}$) avec des valeurs de 0,145 et 0,147 nm respectivement. L'erreur relative liée à cette mesure est estimée à 0,002 nm. Bien entendu, cette longueur C-F est une valeur moyenne, vue par RMN. Une longueur de liaison supérieure à 0,138 nm mesurée pour les graphites fluorés covalents traduit une nouvelle fois un affaiblissement de la covalence.

V. Discussion générale

Les résultats obtenus pour les fullerènes fluorés peuvent maintenant être corrélés avec ceux des nanotubes et des graphites fluorés. Afin de compléter la comparaison, les composés d'intercalation de graphite fluoré de formule $(C_{2,5}F)_n$ et les composés obtenus par un traitement sous fluor après avoir fluoré le graphite au préalable à température ambiante (bi-fluoration) : $CF(IF_5)$ -350 et $CF(IF_5)$ -530 sont ajoutés. Les notations signifient que IF_5 a été utilisé comme catalyseur et que les produits ont été post-fluorés à 350 et 530°C. La conversion de l'hybridation des atomes de carbone de sp^2 à sp^3 se produisant vers 400 - 450°C, une post-fluoration à ces températures conserve la structure initiale à 350°C et convertit totalement le produit en covalence pure à 530°C. Les déplacements chimiques en ^{13}C et ^{19}F pour les CNTs et graphites fluorés sont corrélés comme le montre la Figure 15. Pour la série des CNTs fluorés en fonction de leur courbure, une évolution progressive des déplacements chimiques est observée, les deux paramètres étant tous deux liés à la covalence de la liaison C-F. Une augmentation de celle-ci se traduit par une diminution de $\delta_{^{19}F}$ et une augmentation de $\delta_{^{13}C}$. Un domaine quasi linéaire est observé pour $\delta_{^{19}F}$ en fonction de $\delta_{^{13}C}$. Au-delà d'un certain diamètre, pour les CNFs, le caractère covalent des liaisons C-F est maximal. $\delta_{^{19}F}$ n'évolue plus. Les graphites fluorés $((C_2F)_n$ et $(CF)_n$) et les CNFs fluorées présentent un déplacement chimique en ^{19}F similaires, égal à -190 ppm. Cependant, les données pour les fullerènes fluorés ne suivent pas strictement cette évolution. Les données pour C_{60} -300 ont été estimées en faisant la moyenne pondérée par les surfaces des deux contributions en ^{13}C et en considérant le centre d'inertie du massif observé sur le spectre statique en ^{19}F .

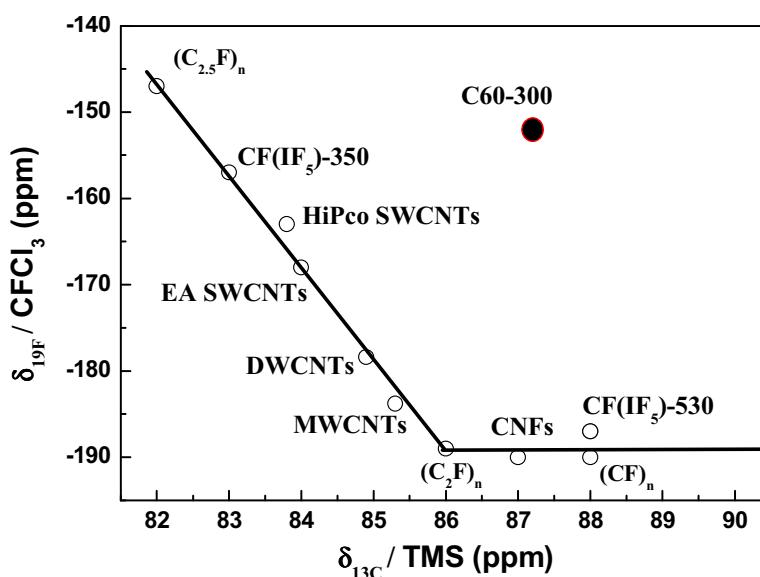


Figure 15 : Déplacements chimiques δ_{19F} en fonction de δ_{13C} .

Un autre indicateur de la covalence est considéré pour compléter cette étude avec le nombre d'onde de l'élongation de la liaison C-F en IR. Il dépend aussi fortement de la force de liaison. Cette dépendance est commune avec le déplacement chimique δ_{19F} comme le prouve la Figure 16. L'augmentation du caractère covalent est liée au nombre d'onde qui tend vers une valeur de 1220 cm^{-1} . Deux groupes peuvent être distingués : d'une part, les composés d'intercalation de graphites fluorés, les nanotubes fluorés et les graphites fluorés, et de l'autre, les fullerènes fluorés. Pour les nanotubes et graphites fluorés, les études RMN et IR indiquent sans ambiguïté la forte dépendance de la force et de la longueur de liaison C-F avec la courbure de la matrice carbonée. Dans cette première série, les échantillons présentés ici peuvent être classés en trois catégories : 1) les composés dont les liaisons C-F présentent une covalence affaiblie (GIC-F) ; 2) les graphites fluorés, les CNFs fluorées, et $\text{CF}(\text{IF}_5)\text{-530}$ dans lesquels les liaisons C-F sont purement covalentes ; 3) les nanotubes fluorés dont la force des liaisons C-F dépend fortement du diamètre des tubes. Les données des nanotubes mono-, bi- et multiparois se répartissent autour d'une droite.

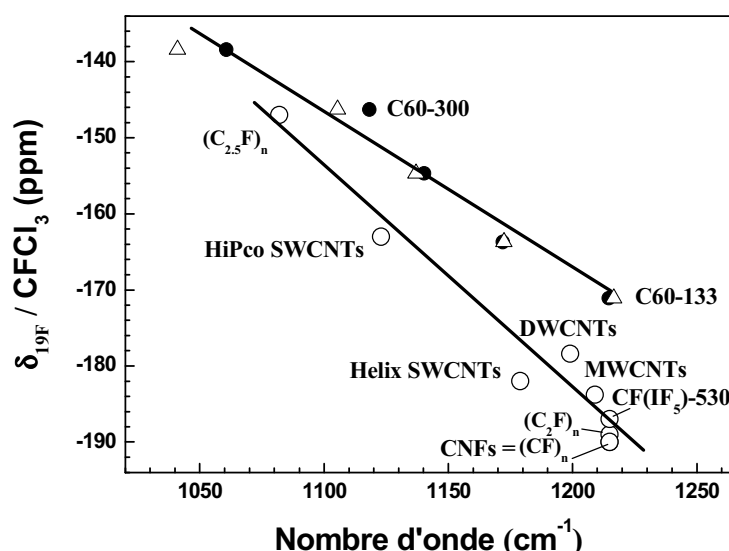


Figure 16 : Déplacements chimiques δ_{19F} en fonction du nombre d'onde des vibrations IR. (●) C_{60} fluoré à 300°C et (Δ) C_{60} fluoré à 133°C.

Dans le cas des fullerènes fluorés, les différentes contributions relevées sur les spectres RMN ^{19}F et IR sont présentées sur la même figure ((●) et (Δ) pour C_{60} -133 et C_{60} -300 respectivement). Les différents déplacements chimiques des liaisons C-F reflètent des caractères plus ou moins covalents. Pour les deux fullerènes fluorés, de compositions très proches de $C_{60}F_{48}$, les nombre d'onde IR des cinq bandes de vibration peuvent être corrélés aux cinq déplacements chimiques observés en RMN. Les points viennent s'aligner sur une droite présentant une pente relativement proche de celle observée pour la série des autres carbones fluorés. Cependant, les points pour les C_{60} sont décalés par rapport aux CNTs et graphites fluorés. En plus de la courbure, un autre paramètre doit être ajouté afin d'expliquer ce phénomène. Compte tenu de sa géométrie, une gêne stérique pour la répartition des atomes de fluor autour de la molécule de C_{60} doit également être prise en compte (Figure 17).

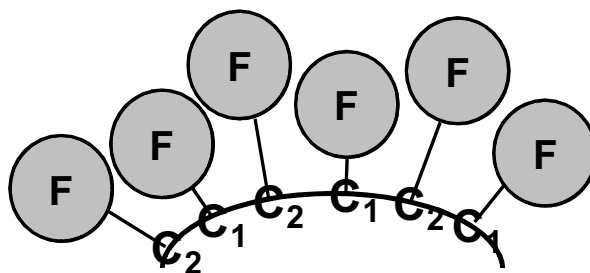


Figure 17 : Schéma représentatif de l'effet de la gêne stérique dans un fullerène hautement fluoré.

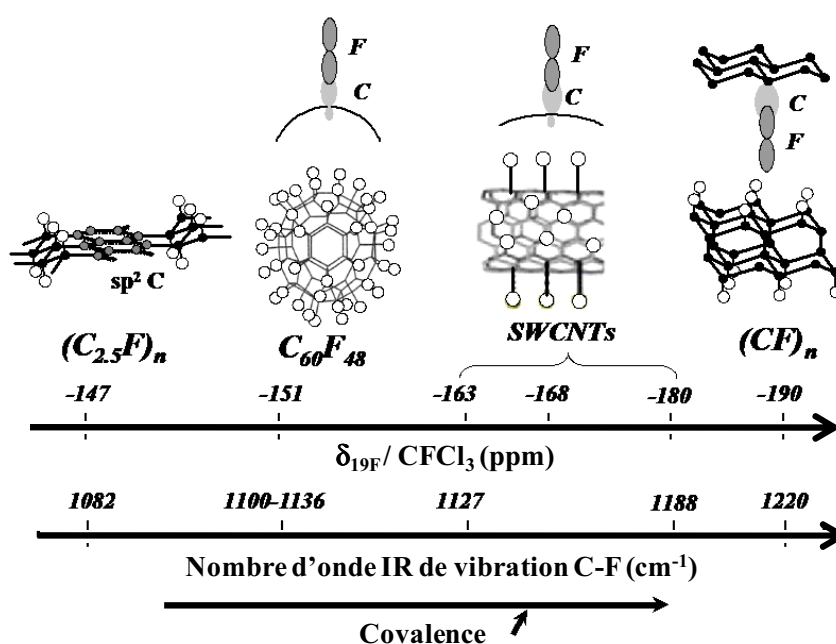


Figure 18 : Schéma de l'effet de la courbure des différents types de matériaux carbonés en considérant les nombres d'onde IR de l'élongation C-F et les déplacements chimiques δ_{19F} .

La formation d'une liaison C-F nécessite la conversion de l'état d'hybridation du carbone de sp^2 à sp^3 ; la courbure de l'édifice carboné peut gêner ce processus et l'hybridation sp^2 est partiellement conservée. Ceci entrave le recouvrement des orbitales atomiques hybrides du carbone et de l'orbitale (2p) du fluor lors de la formation de la liaison C-F. Autrement dit, ceci résulte en un affaiblissement de la covalence des liaisons C-F (Figure 18).

VI. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons discuté la force des liaisons C-F, *i.e.* la covalence, en fonction d'un paramètre jusqu'alors non pris en compte : la forme des matériaux carbonés de départ et plus particulièrement leur courbure. En effet, nous n'avions considéré que des nano-objets plans, comme les nanodisques (en négligeant les nanocônes présents à 20% en masse) ou tubulaires mais avec une courbure très faible comme les nanofibres. L'influence de la courbure des nanotubes a été démontrée par la variation du déplacement chimique en fluor 19 corrélé avec δ_{13C} et le nombre d'onde IR de l'élongation C-F, ces paramètres étant fortement dépendants de la nature de la liaison entre les atomes de carbone et de fluor. Deux cas limites ont été définis : les graphites fluorés plans présentant une courbure nulle et les fullerènes hautement fluorés sphériques pour une courbure maximale. Les graphites fluorés préparés à haute température possèdent des liaisons C-F purement covalentes, alors qu'elles sont affaiblies à cause de la courbure des fullerènes et de la perturbation qui en résulte lors de la formation des orbitales moléculaires. La courbure entrave la conversion de l'hybridation du carbone de sp^2 à sp^3 , qui reste incomplète. Le recouvrement des orbitales atomiques du carbone et du fluor n'est alors pas optimal et cela réduit le caractère covalent de la liaison C-F créée. Les nanotubes fluorés présentent une covalence intermédiaire entre ces deux cas limites. L'affaiblissement de la covalence est d'autant plus important que la courbure est grande. Ainsi, nous avons établi l'ordre suivant pour l'augmentation de la covalence : SWCNTs < DWCNTs < MWCNTs < CNFs ~ graphites fluorés. Pour les monoparois, cette conclusion est confortée par la comparaison d'échantillons précurseurs issus de différentes synthèses et présentant des diamètres croissants dans l'ordre suivant : HiPCO < EA < Helix. L'accroissement de la covalence suit strictement le même ordre.

Alors que le difluorure de xénon s'était avéré inefficace pour les

nanofibres graphitisées, il convient parfaitement pour la fluoration des nanotubes monoparois du fait de sa réactivité et de sa température de décomposition faible en adéquation avec la réactivité de ces tubes. De plus, la répartition des atomes de fluor est homogène sur la surface des tubes grâce au procédé utilisant XeF_2 , y compris pour les très faibles taux de fluoration. Cette fluoration contrôlée par XeF_2 concerne l'ensemble des tubes quel que soit leur positionnement dans les fagots, à la périphérie ou au cœur. La méthode contrôlée pourra être extrapolée à des matériaux fragiles vis-à-vis du fluor, de part leur réactivité intrinsèque ou leur morphologie (couche mince, matériaux hautement divisés ou poreux).

Références :

- 1 E.T. Mickelson, C.B. Huffman, A.G. Rinzler, R.E. Smalley, R.H. Hauge, J.L. Margrave, "Fluorination of single-wall carbon nanotubes" *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, 296, 188-94
- 2 S. Kawasaki, K. Komatsu, F. Okino, H. Touhara, H. Kataura, "Fluorination of open- and closed-end single-walled carbon nanotubes" *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2004**, 6, 1769-72
- 3 P. Nikolaev, M.J. Bronikowski, R.K. Bradley, F. Rohmund, D.T. Colbert, K.A. Smith, R.E. Smalley, "Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide" *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, 313, 91-7
- 4 S.K. Doorn, D.A. Heller, P.W. Barone, M.L. Usrey, M.S. Strano, "Resonant Raman excitation profiles of individually dispersed single walled carbon nanotubes in solution" *Appl. Phys. A*, **2004**, 78(8), 1147-55
- 5 B.N. Khare, P. Wilhite and M. Meyyappan, "The fluorination of single wall carbon nanotubes using microwave plasma" *Nanotech.*, **2004**, 15(11), 1650-4
- 6 P.R. Marcoux, J. Schreiber, P. Batail, S. Lefrant, J. Renouard, G. Jacob, D. Albertini and J.Y. Mevellec, "A spectroscopic study of the fluorination and defluorination reactions on single-walled carbon nanotubes" *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, 4(11), 2278-85
- 7 M.J. O'Connell, S.M. Bachilo, C.B. Huffman, V.C. Moore, M.S. Strano, E.H. Haroz, K.L. Rialon, P.J. Boul, W.H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R.H. Hauge, R.B. Weisman, and R.E. Smalley, "Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes" *Science*, **2002**, 297, 593-6
- 8 <http://www.ou.edu/engineering/nanotube/comocat.html>
- 9 S.M. Bachilo, M.S. Strano, C. Kittrell, R.H. Hauge, R.E. Smalley, R. Bruce Weisman, "Structure-Assigned Optical Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes" *Science*, **2002**, 298(5602), 2361-6
- 10 S. Kawasaki, Y. Kanamori, Y. Iwai, F. Okino, H. Touhara, H. Muramatsu, T. Hayashi, Y.A. Kim, M. Endo, "Structural properties of pristine and fluorinated double-walled carbon nanotubes under high pressure" *J. Phys. Chem. Solid*, **2008**, 69, 1203-5
- 11 H. Muramatsu, Y.A. Kim, T. Hayashi, M. Endo, A. Yonemoto, H. Arikai, F. Okino, H. Touhara, "Fluorination of double-walled carbon nanotubes" *Chem. Comm.*, **2005**, 2002-4
- 12 O.V. Boltalina, A.D. Darwish, J.M. Street, R. Taylor, X.W. Wei, "Isolation and characterisation of C₆₀F₄, C₆₀F₆, C₆₀F₈, C₆₀F₇CF₃ and C₆₀F₂₀, the

smallest oxahomofullerene; the mechanism of fluorine addition to fullerenes” *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2002**, 2, 251-6

13 O.V. Boltalina, V.Y. Markov, P. Troshin, A.D. Darwish, J.M. Street, R. Taylor, “C₆₀F₂₀: "Saturnene", an extraordinary squashed fullerene” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40 (4), 787-9

14 P. A. Heiney Fullerenes (Edited by H. W. Kroto, J. E. Fischer and D. E. Cox), p. 163. Pergamon Press, Oxford **1993**

15 H. Selig, C. Lifshitz, T. Peres, J. E. Fischer, A.R. McGhie, W.J. Romanov, J.P. McCauley, A.B. Smith III, “Fluorinated fullerenes” *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 5475-6

16 J. Giraudet, M. Dubois, K. Guérin, C. Delabarre, A. Hamwi, F. Masin, “Solid-State NMR (19F and 13C) Study of Graphite Monofluoride (CF)_n: 19F Spin–Lattice Magnetic Relaxation and 19F/13C Distance Determination by Hartmann–Hahn Cross Polarization” *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109(1), 175-81

17 M. Dubois, J. Giraudet, K. Guérin, A. Hamwi, Z. Fawal, P. Pirotte, et al. “EPR and Solid-State NMR Studies of Poly(dicarbon monofluoride) (C₂F)_n” *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 11800-8

18 J. Giraudet, M. Dubois, K. Guérin, C. Delabarre, A. Hamwi, F. Masin, “Solid-State NMR Study of the Post-Fluorination of (C_{2.5}F)_n Fluorine–GIC” *J. Phys. Chem. B*, **2007**, 111(51), 14143-51

19 M. Dubois, K. Guérin, J.P. Pinheiro, F. Masin, Z. Fawal, A. Hamwi, “NMR and EPR studies of room temperature highly fluorinated graphite heat-treated under fluorine atmosphere” *Carbon*, **2004**, 42(10), 1931-40

20 K. Guérin, J.P. Pinheiro, M. Dubois, Z. Fawal, F. Masin, R. Yazami, A. Hamwi, “Synthesis and Characterization of Highly Fluorinated Graphite Containing sp² and sp³ Carbon” *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 1786-92.

21 U. Belaish, D. Davidov, H. Selig, J. Fisher, “ESR studies of fluorinated fullerenes - evidence for the formation of odd C₆₀F_n species” *Adv. Mater.*, **1992**, 4(6) 411-412

Conclusion

Conclusion

La gamme d'agents fluorants disponibles au Laboratoire des Matériaux Inorganiques est maintenant élargie avec le tétrafluorure de terbium TbF_4 et le difluorure de xénon XeF_2 , en complément du fluor moléculaire historiquement utilisé. Deux types d'agent fluorant solide ont été testés et le choix s'est porté sur TbF_4 et XeF_2 ; seul ce dernier peut être mis directement en contact avec le carbone, puisque sa décomposition génère du xénon gazeux inerte. En effet, la décomposition thermique de l'agent fluorant est mise à profit pour libérer du fluor moléculaire selon l'équation : $\text{MF}_n \rightarrow \text{MF}_{n-y} + y\text{F}\cdot$, y sera égal à 1 pour TbF_4 et 2 pour XeF_2 . Selon le carbone à fluorer, son taux de graphitisation, sa morphologie, son facteur de forme, il est maintenant possible de choisir l'agent fluorant le mieux adapté en fonction de sa température de décomposition.

Des méthodes alternatives de fluoration ont également été développées permettant soit d'abaisser la température pour obtenir un même taux de fluoration, par un procédé à haute pression de fluor moléculaire, soit de privilégier la formation de liaisons C-F au détriment des groupements CF_2 voire CF_3 . Parmi les différents essais, la fluoration par F_2 sous irradiations γ ou dans l'ultraviolet est prometteuse sur ce dernier point. Les autres essais de fluoration assistée par mécanosynthèse par exemple se sont révélés inadéquats. La possibilité de fonctionnaliser la surface d'un nanocarbone avec des liaisons C-F majoritaires par rapport à CF_2 selon le procédé de fluoration assistée par irradiation UV ou γ est intéressante.

Pour mener à bien une caractérisation physico-chimique approfondie, qui permet ensuite de comprendre les propriétés tribologiques et électrochimiques, des méthodologies analytiques spécifiques ont été développées lors de cette étude pour la quantification du taux de fluoration (par RMN), du taux de carbones graphitiques (RMN et DRX), de la longueur de liaison C-F (séquence de CP inverse en RMN). Les

différentes techniques, toutes complémentaires, ont été choisies pour sonder soient les parties fluorées, soient les zones non-fluorées dans le volume ou en surface.

Contrairement à la fluoration directe utilisant un flux de fluor moléculaire, le contrôle de la réactivité du fluor est plus aisé en jouant sur les équilibres $F_2 \rightleftharpoons 2F^\bullet$, $TbF_4 \rightleftharpoons TbF_3 + F^\bullet$, $XeF_2(s) \rightleftharpoons XeF_2(g)$ et $XeF_2 \rightleftharpoons Xe + 2F^\bullet$; ils permettent, selon l'agent fluorant, un apport régulier de fluor atomique. A cela s'ajoute la réactivité supérieure de F^\bullet , sa diffusion supposée plus aisée que F_2 dans la matrice fluorocarbonée pour permettre une distribution plus homogène des atomes de fluor dans tout le volume pour les nanofibres et les nanocônes/nanodisques ou sur toute la surface dans le cas des nanotubes de carbone monoparois. La fluoration progresse régulièrement sans exfoliation partielle, sans gonflement irrégulier, sans craquelures marquées sur le sommet des cônes comme dans le cas de la fluoration directe. Pour ces mêmes raisons, les mécanismes de fluoration diffèrent dans le cas des matériaux graphités, quel que soit ce matériau disques ou fibres, la phase la plus dense en fluor, à savoir $(CF)_n$, est directement formée contrairement à la fluoration directe au cours de laquelle la phase intermédiaire $(C_2F)_n$ est obligatoirement obtenue avant de se convertir en $(CF)_n$ avec l'augmentation de la température de fluoration.

Après fluoration directe ou contrôlée, la nature de la liaison ne varie pas pour les matériaux sous formes de disques ou avec une grande courbure, elle est toujours purement covalente. Cependant, l'effet sur la covalence de la courbure de la matrice carbonée a été mis en évidence en comparant pour différents nanotubes mono, bi et multiparois et fullerènes les indicateurs pertinents comme les déplacements chimiques en RMN du ^{13}C et ^{19}F ainsi que le nombre d'onde de la vibration C-F en IR. Une diminution du diamètre des tubes externes induit un affaiblissement de la covalence. En effet, comme la formation de la liaison C-F nécessite la conversion de l'état d'hybridation du carbone de sp^2 à sp^3 , la courbure peut gêner ce processus. Une part d'hybridation sp^2 est conservée qui entrave le recouvrement des orbitales atomiques

hybrides du carbone et de l'orbitale (2p) du fluor lors de la formation de la liaison C-F. En d'autres termes, la covalence de la liaison s'en trouve affectée et affaiblie. Expérimentalement, ceci se traduit par une augmentation du déplacement chimique en RMN pour les noyaux ^{19}F , une diminution de ce paramètre en ^{13}C et un décalage vers les bas nombres d'onde de la bande de vibration en spectroscopie IR. Les données des nanotubes sont intermédiaires entre celles des deux composés modèles : les graphites fluorés planaires, préparés à haute température, qui présentent une covalence pure, et les fullerènes hautement fluorés, sphériques, dans lesquels la liaison C-F est plus longue et la covalence affaiblie. Comme pour les nanotubes, la fluoration du C_{60} a été réalisée spécifiquement pour cette étude de l'effet de courbure, les conditions de fluoration ont été optimisées pour obtenir la composition maximale à l'état solide, à savoir $\text{C}_{60}\text{F}_{48}$, afin d'obtenir la géométrie sphérique contrairement au taux de fluoration inférieurs.

Grâce à la méthode contrôlée, la sous-fluoruration des nanocarbones a été optimisée par une dispersion plus homogène des nanodomains graphitiques dans la matrice fluorocarbonée. Celle-ci est également plus homogène et contient moins de défauts structuraux de type CF_2 et CF_3 mais aussi liaisons pendantes ; tous ces défauts sont gênants lors du processus de décharge. Quel que soit le matériau étudié, la fluoration contrôlée a systématiquement permis un gain de performances électrochimiques lors d'une utilisation de ces nanocarbones fluorés comme électrode de pile au lithium, en termes de rendement faradique ou de densités de puissance et d'énergie. En effet, les propriétés électrochimiques sont très sensibles à la teneur en défauts structuraux, et donc à la méthode de fluoration, contrairement aux performances tribologiques.

Indépendamment de la méthode de fluoration, des coefficients de friction très bas ont été obtenus pour les nanocarbones fluorés, nanofibres et nanocônes/nanodisques, lors des tests tribologiques. Les différences entre les

échantillons relèvent du taux de fluoration, un F/C supérieur à 0,15 est requis, et de la dispersion des zones fluorées mais pas de la phase structurale formée, $(CF)_n$ ou $(C_2F)_n$. Les interactions mises en jeu sont essentiellement interfaciales. Un moyen de réduire encore les coefficients de friction consiste à utiliser un solvant qui abaisse la tension superficielle, le pentane par exemple dans notre étude. Il faut noter que la stabilité thermique des nanocarbones fluorés, jusqu'à 450°C , laisse envisager des applications pour la lubrification haute température.

La méthode par agent fluorant trouvera toute son utilité pour des matériaux fragiles de par leur réactivité intrinsèque, comme les nanotubes monoparois, par leur mise en forme (couche mince de carbure de silicium), par leur état de division ou leur grande surface spécifique (charbons actifs, carbones microporeux). Le renforcement du caractère hydrophobe ou la conversion des groupements oxygénés de surface en espèces fluorées (C-F, CF_2 voire CF_3) peut trouver des applications dans divers domaines de la science des matériaux, en particulier l'élaboration de composite avec des matrices polymères hydrophobes, la protection contre l'ozonation, ou la réduction des capacités irréversibles en batteries lithium pour ne citer que les applications avérées.

D'autres matériaux sont potentiellement intéressants pour l'utilisation de la fluoration contrôlée : les polymères. Mis en évidence par la comparaison des fluorations directe et contrôlée dans le cas du polyparaphénylène (ou PPP), des mécanismes réactionnels différents ont été ensuite confirmés pour le polyéthylène. La fluoration du PPP, de formule $(C_6H_4)_n$ et constitué de groupements phényles liés en position para exclusivement, avait été entreprise en considérant la stabilité chimique élevée de ce polymère du fait de la délocalisation π le long de la chaîne. L'idée était de conserver une partie de l'aromaticité du polymère après fluoration par TbF_4 . La fluoration contrôlée a été réalisée avec succès et l'aromaticité est partiellement conservée. De plus, l'utilisation de fluor atomique privilégie la formation de liaison

C-F par rapport à CF_2 ; les publications correspondantes dans *Polymer* et *Journal of Fluorine Chemistry* sont reportées dans l'annexe 3. Les résultats sur la fluoration d'un polyéthylène de haut poids moléculaire sont en cours d'exploitation mais nous pouvons montrer en guise de conclusion et de perspectives les résultats les plus probants ; ils concernent la caractérisation par RMN du fluor ^{19}F et spectroscopie infrarouge, nos deux indicateurs les plus pertinents pour la nature de groupes formés, potentiellement $>\text{CF}_2$ et $>\text{CHF}$. Comme leurs déplacements chimiques sont très différents, les spectres RMN ^{19}F (Figure 1 a) montrent de façon univoque la formation majoritaire de groupements $>\text{CF}_2$ dans le cas de la fluoration par F_2 et de $>\text{CHF}$ par réaction du fluor atomique généré par la décomposition thermique de TbF_4 . Pour quantifier ce phénomène, les spectres RMN ont été déconvolués (seules les bandes isotropes sont montrées sur la Figure 1 a. Le rapport CHF/CF_2 extrait vaut 2,6 dans le cas de la fluoration contrôlée et 0,9 pour le procédé utilisant F_2 .

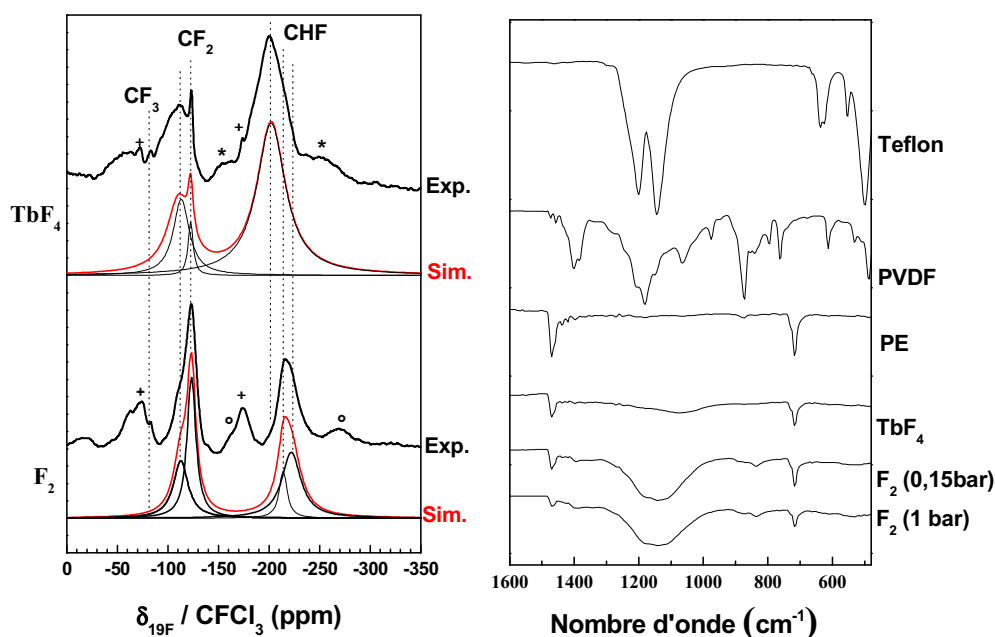


Figure 1 : (a) Spectre MAS RMN ^{19}F (14 kHz) de polyéthylène fluoré par F_2 (1 bar) et TbF_4 ; les bandes de rotation sont repérées par les symboles *, ° et +. (b) Spectres IR du PE, précurseur et fluoré (par TbF_4 , par F_2 aux pressions relatives de 0.15 et 1 bar) comparés à ceux de PTFE et PVDF.

Les conditions de fluoration sont identiques, à savoir le temps (12h.) et la température (ambiante). Deux fluorations ont été réalisées sous F_2 gazeux à deux pressions relatives (0,15 et 1 bar). Il faut noter que la fluoration reste, dans ces conditions, localisée en surface des grains de polymère.

Les nombres d'onde mesurés pour l'élongation C-F en spectroscopie IR diffèrent également (Figure 1 b); ils sont observés à 1070 et 1145 cm^{-1} . Une comparaison avec les bases de données IR concernant les monomères ou oligomères fluorés, ainsi qu'avec le téflon et le polyfluorure de vinylidène (PVDF) montre que 1070 cm^{-1} correspond à l'élongation C-F dans un groupement $>CHF$. Pour un groupement CF_2 , le nombre d'onde usuellement observé est 1145 cm^{-1} comme dans le téflon par exemple.

Comme pour les nanocarbones, nous attribuons ces mécanismes différents de fluoration à la réactivité et à la diffusion supérieure du fluor atomique en comparaison du fluor moléculaire. D'une part, ces résultats préliminaires confirment toutes les conclusions établies pour les nanocarbones quant aux mécanismes de fluoration et à la réactivité comparée du fluor atomique et moléculaire. D'autre part, ils indiquent qu'il est possible d'orienter pour les polymères la fluoration vers une substitution d'un seul atome d'hydrogène par réaction avec le fluor atomique plutôt que 2 hydrogènes comme dans le cas de la fluoration directe. Il est également possible de réaliser cette substitution sur un site particulier du polymère en fonction de son environnement pour modifier la chimie de ce polymère, pour augmenter sa stabilité chimique par exemple. Les applications visées concernent principalement les membranes polymériques utilisées dans les piles à combustible. Le PVDF, thermoplastique très résistant en température, aux UV et aux agents chimiques les plus corrosifs à l'instar des autres polymères fluorés, présente d'excellentes propriétés piézoélectriques et pyroélectriques. La substitution contrôlée d'un hydrogène par un fluor pourrait permettre d'ajuster ces propriétés pour des applications comme sondes. Ces deux

exemples illustrent la richesse des applications possibles. Ces recherches sont éloignées de notre savoir-faire actuel et devront être réalisées en collaboration.

Annexes

Sommaire : Annexe 1

I. Présentation générale	- 240 -
1.1 Préparation des nanotubes multiparois de carbone	- 240 -
1.2 Etat de la technologie	- 244 -

I. Présentation générale

1.1 Préparation des nanotubes multiparois de carbone

Les nanotubes multicouches ou multiparois (ou MWCNTs, Multi Walled Carbon NanoTubes) sont constitués de plusieurs tubes concentriques n'ayant pas la même chiralité, créant ainsi une structure turbostatique. L'espacement entre deux feuillets est de l'ordre de 0,34 nm, proche de la distance inter-plans dans le graphite. Il existe deux modèles pour décrire la structure des MWCNTs (Figure 1) : 1) le modèle dit « *poupée russe* » qui consiste en un emboîtement de tubes concentriques ; 2) le modèle « *parchemin* » qui décrit les nanotubes multiparois comme un enroulement d'un seul feuillet graphitique en spirale. Le diamètre du plus petit tube, ou celui de la spirale interne, détermine la taille du canal central du nanotube. Généralement, le diamètre interne d'un nanotube multifeuillets est environ 2 nm, alors que les diamètres extérieurs peuvent varier entre 20 et 100 nm en fonction du nombre de tubes emboîtés. Les longueurs des nanotubes sont également très variables, allant de quelques centaines de nanomètres à plusieurs microns.

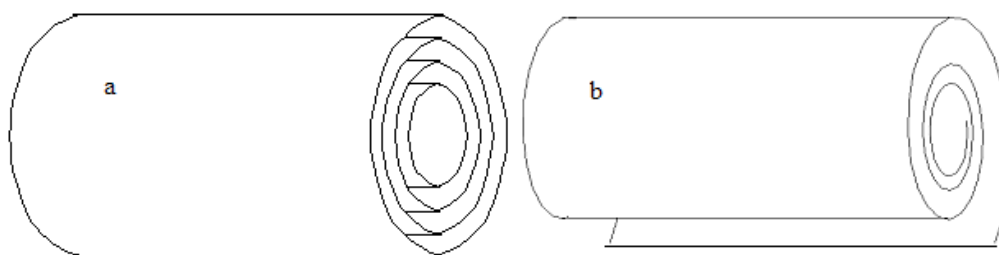


Figure 1 : Nanotubes Multiparois de Carbone : a) modèle *poupée russe* ; b) modèle *parchemin*

Historiquement, les nanotubes de carbone observés par S. Iijima en 1991¹ ont été synthétisés à partir d'un procédé qui a été utilisé pour la première fois par Krätschmer et Huffman, en 1990², et ayant permis d'aboutir à la synthèse des fullerènes. Cette méthode consiste à établir une décharge en arc électrique entre deux électrodes de graphite sous atmosphère inerte. L'anode se consume pour former un plasma dont la température peut atteindre 600°C. Ce plasma se condense sur la cathode en un dépôt caoutchouteux et filamenteux évoquant une toile d'araignée très dense et contenant les nanotubes. Ebbesen et Ajayan³ furent les premiers à produire les nanotubes de carbone multiparois (MWCNTs) à l'échelle du laboratoire par la méthode de l'arc électrique sous atmosphère d'azote. Quelques années plus tard, la synthèse par arc électrique a été catalysée par introduction dans les électrodes de quelques pourcents d'un métal de transition tel que Ni⁴, Co^{5,6} ou Fe⁷. Le fait d'introduire les catalyseurs métalliques

a permis d'abaisser la température de réaction, et d'augmenter la productivité des nanotubes de carbone. En 1997, Journet et *al.*⁸ ont initié la production des nanotubes de carbone monoparois (SWCNT) en utilisant la méthode arc électrique sous une atmosphère à pression réduite d'hélium. Cette méthode de synthèse a aussi permis la synthèse de SWCNTs et MWCNTs selon les différentes conditions de synthèse. Pour l'obtention des MWCNTs, les gaz utilisés sont des gaz inertes tels que He, Ar, N₂, H₂, ou encore CH₄^{9,10,11,12,13,14,15}. Parmi ces gaz, l'hydrogène pur se révèle comme le meilleur pour produire des MWCNTs ayant un degré de cristallinité élevé¹⁶. Leur processus de mise en œuvre simple et leur coût de fabrication moins élevé sont souvent de bons arguments pour poursuivre les recherches sur la méthode de l'arc électrique. Mais les processus qui se déroulent lors de la synthèse sont complexes, rendant parfois délicat leur contrôle. En effet, un grand nombre de paramètres tels que la nature des catalyseurs et leurs concentrations, la pression et la nature de l'atmosphère inerte, le courant ou encore la géométrie du réacteur interviennent lors de la production^{17,18,19}.

La communauté scientifique a donc consacré un effort important de recherche sur l'optimisation des conditions expérimentales. En 2000, la méthode de l'arc électrique prenait un nouvel essor avec l'apparition de la synthèse des MWCNTs sous environnement liquide²⁰. Au lieu d'utiliser une enceinte sous vide, cette méthode se déroule dans un réacteur ouvert rempli d'azote liquide. Le rôle de l'azote liquide consiste à créer un environnement dépourvu d'oxygène. Lors de la synthèse, la température autour des électrodes augmente à cause de la décharge, créant ainsi *in situ* l'atmosphère d'azote nécessaire pour la synthèse. Bien que la nature du gaz créé autour de l'électrode, ainsi que sa pression, soit difficilement contrôlable, cette méthode de synthèse est très attractive grâce à son extrême simplicité de mise en œuvre expérimentale. L'accès possible pendant la synthèse au réacteur permet un remplacement rapide de l'électrode utilisée en vue d'une opération en continu pour une production en masse²¹. L'eau ionisée a été ensuite aussi utilisée comme environnement liquide lors de la décharge électrique^{22,23,24}.

La nature du milieu où la synthèse des MWCNTs se déroule est très importante ; elle détermine la nature du produit synthétisé (C₆₀, MWCNTs, SWCNTs, nano-onions, etc). Récemment, des nanotubes de carbone ont été produits par une décharge électrique en courant continu sous atmosphère d'air²⁵. La pression d'air requise pour produire préférentiellement des MWCNTs est d'environ 300 torr. Les quantités de carbone amorphe, ainsi que des autres formes de carbones sous forme de nanoparticules sont, quant à elles, considérablement réduites. Une variante de la technique dite de décharge d'arc est la synthèse à partir de l'énergie solaire. Le mélange graphite-catalyseur est dans ce cas vaporisé à l'aide du rayonnement solaire concentré de façon à atteindre la température de sublimation par un four solaire, comme par exemple celui du site d'Odeillo²⁶.

Si la synthèse par décharge en arc électrique fût la première méthode, par ailleurs la plus efficace et la plus répandue, d'autres procédés similaires existent également selon un mode de synthèse à haute température. C'est le cas de la méthode par ablation laser.

Cette technique, découverte par Guo et *al.* en 1995²⁷, a été développée ensuite par le groupe de R.H. Smalley à l'Université de Houston (USA). Elle opère dans des conditions similaires que celle de l'arc électrique. Il s'agit de bombarder une cible de graphite avec un rayonnement laser de forte énergie. Les conditions de synthèse et la nature des nanotubes varient selon que la nature du laser : continu ou pulsé. Le graphite est ainsi soit sublimé soit expulsé en petits agrégats de quelques atomes. Contrairement à la méthode par décharge électrique, ce procédé est coûteux mais présente un rendement de synthèse plus important et un nombre restreint de paramètres de contrôle. Elle permet également d'abaisser la température de réaction à 1200°C. Cependant, la méthode par l'ablation laser ne favorise que la croissance des SWCNTs, les MWCNTs ne sont généralement pas produits par cette méthode de synthèse. Les propriétés de SWCNTs (longueur, chiralité, diamètre) obtenus sont compatibles avec ceux produits par l'arc électrique.

Alors que ces méthodes se situent dans le domaine des hautes températures, les nanotubes de carbone peuvent être également élaborés à des températures plus basses, par décomposition catalytique d'un gaz (Chemical Vapor Deposition CVD). Il s'agit d'une adaptation des méthodes catalytiques ou pyrolytiques traditionnellement utilisées pour la synthèse des fibres de carbone classiques^{28,29}.

Le principe de cette méthode consiste à décomposer un gaz carboné à la surface de particules d'un catalyseur métallique dans un four porté à une température comprise entre 500°C et 1100°C, selon la nature de gaz. Le carbone libéré par la décomposition du gaz précipite à la surface de la particule et cette condensation aboutit à la croissance de tubes cristallisés. Le premier gaz utilisé a été l'acétylène, en utilisant comme catalyseur de fines particules de fer³⁰, cobalt, nickel ou d'alliage^{31,32,33}. Les sources de carbone sont très variables, de l'hydrocarbure gazeux (méthylacétylène³⁴, éthane³⁵) ou monoxyde de carbone³⁶, à des sources liquides telles que le benzène^{37,38}, le toluène ou le cyclohexane. Les nouveaux précurseurs polymériques firent ensuite leur apparition, les premiers travaux ont porté sur des polymères linéaires (polypropylène, polyéthylène et polyvinylique alcool) en présence du ferrocène ($C_5H_{10}-Fe-C_5H_{10}$)^{39,40}. Plus récemment, la résine de phénol-formaldéhyde a été utilisée comme source carbonée en présence de ferrocène sous atmosphère inerte⁴¹. L'aspect délicat de ces méthodes réside dans la préparation et le contrôle de la taille des particules de catalyseur, leur taille devant être de l'ordre de quelques nanomètres pour la

synthèse des nanotubes. Pour former des nanotubes mono-feuillet, les particules de catalyseur sont obtenues par réduction d'un composé organo-métallique (tel que le ferrocène), et sont déposées sur un support en matériau céramique (silice, alumine, etc.) ou ventilées dans la chambre où la réaction avec le gaz carboné a lieu. La température est comprise entre 600°C et 1150°C. Les nanotubes multi-feuillet requièrent une température de réaction inférieure à celle pour former des SWCNTs (300-800°C) sous une atmosphère inerte.

Pour produire des nanotubes de carbone multi-feuillet bien alignés, les méthodes dérivées de la CVD ont été employées. Par exemple, l'utilisation d'un plasma pour la première fois par Ren *et al.* (PECVD Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)⁴². Plusieurs méthodes plasma furent ensuite utilisées pour la croissance des MWCNTs alignés verticalement^{43,44,45}. En 2003, Park *et al.* ont utilisé une combinaison de CVD et PECVD pour produire MWCNTs sous une atmosphère mixte d'H₂ et d'acétylène sur un support en acier inoxydable⁴⁶. Une autre méthode dérivée de la CVD consiste à produire des MWCNTs sur un carbone poreux à partir de noir de carbone sans catalyseur (CFCVD Catalyst-Free Chemical Vapor Deposition)⁴⁷.

La synthèse par ces méthodes conduit à des nanotubes de carbone mono ou multi-feuillets qui présentent souvent une graphitisation nettement moins élevée que ceux obtenus par arc électrique ou par ablation laser. En revanche, ils présentent des caractéristiques géométriques (longueur, diamètre) beaucoup plus uniformes. Il est de plus possible d'orienter la croissance des tubes en les synthétisant sur des plots de catalyseurs disposés sur un support selon une géométrie définie. Par ailleurs, ces procédés peuvent être utilisés pour produire des nanotubes à grande échelle à l'instar des fibres de carbone, ce qui est plus difficilement envisageable avec les voies de synthèse à haute température.

Les nanotubes de carbone peuvent également être préparés à partir d'une méthode appelée « template carbonization technique » qui consiste en un dépôt de carbone à partir de propylène gazeux à 800°C sur un film d'oxyde d'aluminium présentant une porosité ouverte en canaux nanométriques. Après le dépôt, le film est éliminé soit par attaque acide avec une solution d'HF à température ambiante, soit par une solution de NaOH à 150°C dans un autoclave^{48,49}. L'avantage de cette méthode est l'homogénéité des nanotubes de carbone préparés, que ce soit en diamètre ou en longueur, grâce à la possibilité de contrôler l'épaisseur et la taille des pores du film d'oxyde d'aluminium. Il est également possible, par cette méthode de préparation, de réaliser des modifications des parois internes des nanotubes par des méthodes chimiques comme la fluoration⁵⁰ ou l'oxydation⁵¹ puisque seules les parois internes sont exposées à l'atmosphère réactive. Cette modification a permis d'obtenir des SWCNTs ayant des parois internes hydrophiles et des parois externes

hydrophobes, la structure tubulaire étant maintenue grâce au renfort de l'oxyde nanoporeux.

La méthode par flamme est devenue, depuis sa première apparition dans la littérature en 2000⁵², une nouvelle branche de la synthèse des MWCNTs et SWCNTs. Les études de la synthèse par flamme ont été concentrées sur la diffusion du flux de flamme avec introduction de catalyseur sous forme d'aérosols ou de supports solides^{52,53,54,55,56,57,58,59,60}. Généralement, les MWCNTs peuvent être produits par un flux gazeux mixte méthane-air⁵³, éthylène-air^{54,55} ou méthane-hydrogène⁶¹, en présence de catalyseur comme Ni/Cr⁵³, ou de support solide comme l'acier⁵⁴, TiO₂⁵⁵ ou SiO₂⁶². Un modèle théorique a été proposé ensuite en 2007 par Naha et *al.* afin de mieux comprendre le mécanisme de croissance des nanotubes et des nanofibres lors de la réaction⁶³. Les avantages principaux de cette méthode par rapport aux méthodes précédemment décrites sont : 1) un large choix des précurseurs ; 2) des stœchiométries variables ajustées par les différents mélanges de gaz ; 3) une température moins élevée ; 4) l'extensibilité du processus.⁶⁴

Quelques équipes ont mis au point des procédés de synthèse qui restent moins connus. Parmi eux, la méthode par la voie électrolytique. Cette voie de synthèse a été développée pour la première fois par l'équipe de Hsu et *al.* en 1995^{65,66}. Les MWCNTs sont formés quand un courant est appliqué au travers de deux électrodes en graphite immergés dans un bain de sel tel que le LiCl à 600°C. Après l'électrolyse, les matériaux carbonés sont extraits par dissolution du sel dans l'eau distillée et séparés par filtration. Plusieurs sels sont également possibles comme milieu électrolytique tels que LiBr⁶⁶, NaCl⁶⁷. La voie hydrothermale est également une méthode de synthèse des MWCNTs, elle recourt à un mélange eau/polyéthylène en présence de Ni, à 700-800°C et sous pression élevée (60-100 MPa)⁶⁸.

1.2 Etat de la technologie

Les méthodes de synthèse des nanotubes de carbone ne cessent d'évoluer depuis quelques années et, les efforts des chercheurs sont orientés vers une production à l'échelle industrielle. D'un côté, cela permettra une baisse de coût de fabrication, et de l'autre, conduira à une utilisation des nanotubes plus généralisée en direction du grand public. En 2005, l'équipe de Ray Baughman de l'Université du Texas a mis au point une méthode de fabrication permettant un processus en continu produisant jusqu'à dix mètres par minute des nanotubes de carbone sous forme de ruban. Ce ruban est transparent, réflexible, conducteur de l'électricité, et peut atteindre jusqu'à cinq centimètres de large. Après un lavage simple à l'éthanol, ces nanotubes possèdent une épaisseur de 50 nanomètres. Cette

production accélérée pourrait permettre d'utiliser les rubans de nanotubes de carbone dans plusieurs domaines, comme dans l'industrie automobile ou l'audiovisuel pour fabriquer des écrans enroulables.

Afin d'élargir le champ d'application des nanotubes, leur modification chimique peut être envisagée. La fluoration tient une place de choix dans cette thématique.

Référence :

- 1 S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon" *Nature*, **1991**, 354, 56-8
- 2 W. Krätschmer, L.D.Lamb, K. Fostirropoulos, D.R. Huffman, "Solid C60 – a new form of carbon" *Nature*, **1999**, 347, 354-8
- 3 T.W. Ebbesen, P.M. Ajayan, "Large-scale synthesis of carbon nanotubes" *Nature*, **1992**, 358(6383), 220-2
- 4 Y. Saito, T. Yashihawa, M. Okuda, N. Fujimoto, K. Sumiyana, K. Suzuki, A. Kasuya, Y. Nishina, "Carbon nanocapsules encaging metals and carbides" *J. Phys. Chem. Solids*, **1993**, 54, 1849-60
- 5 D.S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Sovay, J. Vazquez, R. Beyers, "Cobalt-catalyzed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layerwalls" *Nature*, **1993**, 363, 605-7
- 6 X. Lin, X.K. Wang, V.P. Dravid, "Large-scale synthesis of single-shell carbon nanotubes" *Appl. Phys. Lett.*, **1994**, 64 (2), 181-3
- 7 S. Iijima, T. Ichihashi, "Single-shell carbon nanotubes of 1 nm diameter" *Nature*, **1993**, 363, 603-5
- 8 C. Journet, W.K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J. E. Fischer, "Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique" *Nature*, **1997**, 388, 756-8
- 9 X.K. Wang, X.W. Lin, M. Mesleh, M.F. Jarrold, V.P. Dravid, J.B. Ketterson, R.P. H. Chang, "The effect of hydrogen on the formation of carbon nanotubes and fullerenes" *J. Mater. Res.*, **1995**, 10, 1977-83
- 10 X.K. Wang, X.W. Lin, V.P. Dravid, J.B. Ketterson, R.P.H. Chang, "Carbon nanotubes synthesized in a hydrogen arc discharge" *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, 66, 2430-2
- 11 X. Zhao, M. Ohkohchi, M. Wang, S. Iijima, T. Ichihashi, Y. Ando, "Preparation of high-grade carbon nanotubes by hydrogen arc discharge" *Carbon*, **1997**, 35, 775-81
- 12 Y. Ando, X. Zhao, H. Kataura, Y. Achiba, K. Kaneto, M. Tsuruta, S. Uemura, S. Iijima, "Multiwalled carbon nanotubes prepared by hydrogen arc" *Diamond Rel. Mater.*, **2000**, 9, 847-51
- 13 M. Cadek, R. Murphy, B. McCarthy, A. Drury, B. Lahr, R. C. Barklie, M. Panhuis, J. N. Coleman, W. J. Blau, "Optimization of the arc-discharge production of multi-walled carbon nanotubes" *Carbon*, **2002**, 40, 923-8

- 14 Y. Ando, X. Zhao, S. Inoue, S. Iijima, "Mass production of multiwalled carbon nanotubes by hydrogen arc discharge" *J. Cryst. Grow.*, **2002**, 237-239, 1926-30
- 15 B. Ahmad, M. Ahmad, J. I. Akhter, N. Ahmad, "Formation of diamond-like carbon balls, self aligned and nonaligned nanotubes at the tip of the cathode during the synthesis of fullerenes in the DC arc discharge experiment" *Mater. Lett.*, **2005**, 59, 1585-8
- 16 Y. Ando, X.L. Zhao, "Synthesis of carbon nanotubes by arc-discharge method" *New Diamond and Frontier Carbon Tech.*, **2006**, 16(3), 123-37
- 17 Z. Shi, Y. Lian, X. Zhou, Z. Gu, Y. Zhang, S. Iijima, L. Zhou, K.T. Yue, S. Zhang, "Mass-production of single-wall carbon nanotubes by arc discharge method" *Carbon*, **1999**, 37, 1449-53
- 18 M. Takizawa, S. Bandow, M. Yudasaka, Y. Ando, H. Shimoyama, S. Iijima, "Change of tube diameter distribution of single-wall carbon nanotubes induced by changing the bimetallic ratio of Ni and Y catalysts" *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, 326, 351-7
- 19 S. Farhat, M. Lamy de la Chapelle, A. Loiseau, C.D. Scott, S. Lefrant, C. Journet, P. Bernier, "Diameter control of single-walled carbon nanotubes using argon-helium mixture gases" *J. Chem. Phys.*, **2001**, 115, 6752-59
- 20 M. Ishigami, J. Cumings, A. Zettl, S. Chen, "A simple method for the continuous production of carbon nanotubes" *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, 319, 457-9
- 21 M. V. Antisari, R. Marazzi, R. Krsmanovic, "Synthesis of multiwall carbon nanotubes by electric arc discharge in liquid environments" *Carbon*, **2003**, 41, 2393-2401
- 22 N. Sano, H. Wang, M. Chhowalla, I. Alexandru, G.A. Amaratunga, "Nanotechnology - Synthesis of carbon 'onions' in water" *Nature*, **2001**, 414, 506-7
- 23 H.W. Zhu, X.S. Li, B. Jiang, C.L. Xu, Y.F. Zhu, D.H. Wu, X.H. Chen, "Formation of carbon nanotubes in water by the electric-arc technique" *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, 366, 664-9
- 24 H. Lange, M. Sioda, A. Huczko, Y.Q. Zhu, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, "Nanocarbon production by arc discharge in water" *Carbon*, **2003**, 41(8), 1617-23
- 25 H.H. Kim, H.J. Kim, "Preparation of carbon nanotubes by DC arc discharge process under reduced pressure in an air atmosphere" *Mater. Science & Engineering B*, **2006**, 133(1-3), 241-4
- 26 L. Alvarez, P. Bernier, D. Laplace, T. Guillard, G. Olalde, B. Rivoire, J. F. Robert, G. Flamant, "Large scale solar production of fullerenes and carbon nanotubes" *Synth. Metals*, **1999**, 103(1-3), 2476-7

- 27 T. Guo, P. Nikolaev, A.G. Rinzler, D. Tomanek, D.T. Colbert, R.E. Smalley, "Self-assembly of tubular fullerenes" *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99(27), 10694-7
- 28 R.T.K. Baker, P.S. Harris, "Unique form of filamentous carbon" *Nature*, **1975**, 253, 37-9
- 29 N.M. Rodriguez, "A review of catalytically grown carbon nanofibers" *J. Mater. Res.*, **1993**, 8, 3233-50
- 30 K. Hernadi, A. Fonseca, J.B. Riga, A. Lucas, D. Bernaerts, "Catalytic synthesis and purification of carbon nanotubes" *Synth. Met.*, **1996**, 77, 31-4
- 31 M. José-Yacamán, M. Niki-Yoshida, L. Rendon, J.G. Santiesteban, "Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure" *Appl. Phys. Lett.*, **1993**, 62, 657-9
- 32 V. Ivanov, J. B. Nagy, Ph. Lambin, A. Lucas, X. B. Zhang, D. Bernaerts, G. Van Tendeloo, S. Amzlinck, J. Van Laeduyt, "The study of carbon nanotubes produced by catalytic method" *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, 223, 329-35
- 33 M. Endo, K. Takeuchi, K. obori, K. Takahashi, H. W. Kroto, G. Wang, A. Sarkar, "Pyrolytic carbon nanotubes from vapor-grown carbon fibers" *Carbon*, **1995**, 33, 873-81
- 34 K. Hernadi, "Catalytic synthesis of multiwall carbon nanotubes from methylacetylene" *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, 363, 169-74
- 35 M. G. Donato, G. Messina, C. Milone, A. Pistone, S. Santangelo, "Experiments on C nanotubes synthesis by Fe-assisted ethane decomposition" *Diamond and Related Mater.*, **2008**, 17, 318-24
- 36 P. Pinheiro, M.C. Schouler, P. Gadelle, M. Mermoux, E. Dooryhée, "Effect of hydrogen on the orientation of carbon layers in deposits from the carbon monoxide disproportionation reaction over Co/Al₂O₃ catalysts" *Carbon*, **2000**, 38, 1469-79
- 37 G. Diaz, M. Benaissa, J. G. Santiestebn, M. José-Yacamán, "Carbon nanotubes prepared by catalytic decomposition of benzene over silica supported cobalt catalysts" *Fullerene Sci. Tech.*, **1998**, 6, 853-66
- 38 H.M. Cheng, F. Li, X. Sun, S.D. M. Brown, M.A. Pimenta, A. Marucci, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, "Bulk morphology and diameter distribution of single-walled carbon nanotubes synthesized by catalytic decomposition of hydrocarbons" *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, 289, 602-10
- 39 Y.H. Chung, S. Jou, "Carbon nanotubes from catalytic pyrolysis of polypropylene" *Mater. Chem. Phys.*, **2005**, 92, 256-9
- 40 N. I. Maksimova, O. P. Kirvoruchko, G. Mestl, V. I. Zaikovskii, A. L.

Chuvilin, A. N. Salanov, E. B. Burgina, "Catalytic synthesis of carbon nanostructures from polymer precursors" *J. Mol. Catal. A*, **2000**, 158, 301-7

41 I. Stamatina, A. Morozan, A. Dumitru, V. Ciupina, G. Prodan, J. Niewolski, H. Figiel, "The synthesis of multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) by catalytic pyrolysis of the phenol-formaldehyde resins" *Physica E*, **2007**, 37, 44-8

42 Z.F. Ren, Z.P. Huang, J.W. Xu, J.H. Wang, P. Bush, M.P. Siegal, "Synthesis of large arrays of well-aligned carbon nanotubes on glass" *Science*, **1998**, 282, 1105-7

43 R. Andrews, D. Jacques, A.M. Rao, F. Derbyshire, D. Qian, X. Fan, "Continuous production of aligned carbon nanotubes: a step closer to commercial realization" *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, 303, 467-74

44 C. Bower, O. Zhao, W. Zhu, D. J. Werder, S. Jin, "Nucleation and growth of carbon nanotubes by microwave plasma chemical vapor deposition" *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, 77, 2767-9

45 V.I. Merkulov, D.H. Lowndes, Y.Y. Wei, G. Eres, E. Voelkl, "Patterned growth of individual and multiple vertically aligned carbon nanofibers" *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, 76, 3555-7

46 D. Park, Y. H. Kim, J. K. Lee, "Synthesis of carbon nanotubes on metallic substrates by a sequential combination of PECVD and thermal CVD" *Carbon*, **2003**, 41(5), 1025-9

47 J. H. Lin, C. S. Chen, H. L. Ma, C. W. Chang, C. Y. Hsu, H. W. Chen, "A plasma enhanced chemical vapor deposition process to achieve branched carbon nanotubes" *Carbon*, **2008**, 46, 1611-4

48 T. Kyotani, L. Tsai, A. Tomita, "Formation of ultrafine carbon tubes by using an anodic aluminum-oxide film as a template" *Chem. Mater.*, **1995**, 7, 1427-8

49 T. Kyotani, L. Tsai, A. Tomita, "Preparation of ultrafine carbon tubes in nanochannels of an anodic aluminum oxide film" *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 2109-13

50 Y. Hattori, Y. Watanabe, S. Kawasaki, F. Okino, B.K. Pradhan, T. Kyotani, "Carbon-alloying of the rear surfaces of nanotubes by direct fluorination" *Carbon*, **1999**, 37, 1033-8

51 D. Hulicova, F. Sato, K. Okabe, M. Koishi, A. Oya, "An attempt to prepare carbon nanotubes by the spinning of microcapsules" *Carbon*, **2001**, 39, 1438-42

52 R.L. Vander Wal, "Flame synthesis of substrate-supported metal-catalyzed carbon nanotubes" *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, 324, 217-23

53 L. Yuan, K. Saito, C. Pan, F.A. Williams, A.S. Gordon, "Nanotubes from

methane flames” *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, 340, 237-41

54 L. Yuan, K. Saito, W. Hu, Z. Chen, “Ethylene flame synthesis of well-aligned multi-walled carbon nanotubes” *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, 346, 23-8

55 R.L. Vander Wal, J.H. Lee, “Ferrocene as a precursor reagent for metal-catalyzed carbon nanotubes: competing effects” *Combust. Flame*, **2002**, 130, 27-36

56 R.L. Vander Wal, “Fe-catalyzed single-walled carbon nanotube synthesis within a flame environment” *Combust. Flame*, **2002**, 130, 37-47

57 R.L. Vander Wal, L.J. Hall, G.M. Berger, “Optimization of flame synthesis for carbon nanotubes using supported catalyst” *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 13122-32

58 M. J. Height, J.B. Howard, J.W. Tester, Proceedings of the Third Joint Meeting of the U. S. Section of the Combustion Institute, **2003**

59 W. Merchan-Merchan, A. Savelier, L. A. Kennedy, A. Fridman, “Formation of carbon nanotubes in counter-flow, oxy-methane diffusion flames without catalysts” *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, 354, 20-4

60 A. Savelier, W. Merchan-Merchan, L. A. Kennedy, “Metal catalyzed synthesis of carbon nanostructures in an opposed flow methane oxygen flame” *Combust. Flame*, **2003**, 135, 27-33

61 F.S. Mauciu, J. Camacho, A.R. Choudhuri, “Flame synthesis of multi-walled carbon nanotubes using CH₄-H₂ fuel blends” *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*, **2008**, 16(4), 231-46

62 C. Li, G.J. Fang, N.S. Liu, X.X. Yang, X.Z. Zhao, “Flame-synthesis of carbon nanotubes on silicon substrates and their field emission properties” *Diamond and related Mater.*, **2008**, 17(6), 1015-20

63 S. Naha, S. Sen, A.K. De, I.K. Ishwar, “A detailed model for the flame synthesis of carbon nanotubes and nanofibers” *Proceedings of the Combustion Institute*, **2007**, 31, 1821

64 R.L. Vander Wal, G.M. Berger, “Single-Walled Carbon Nanotube Synthesis via a Multi-stage Flame Configuration” *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 3564-7

65 W.K. Hsu, J.P. Hare, M. Terrones, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, P.J.F. Harris, “Condensed-phase nanotubes” *Nature*, **1995**, 377(6551), 687-7

66 W.K. Hsu, J.P. Hare, M. Terrones, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, P.J.F. Harris, “Electrolytic formation of carbon nanostructures” *Chem. Phys., Lett.*, **1996**, 262(1-2), 161-6

67 G.Z. Che, X. Fan, A. Luget, M.S.P. Shaffer, D.J. Fray, A.H. Windle, "Electrolytic conversion of graphite to carbon nanotubes in fused salts" *J. Electroanalytical Chem.*, **1998**, 446, 1-6

68 Y. Gogotsi, J.A. Libera, M. Yoshimura, "Hydrothermal synthesis of multiwall carbon nanotubes" *J. Mater. Res.*, **2000**, 15, 2591-4

Sommaire : Annexe 2

I. Résonance Magnétique nucléaire	- 246 -
1.1 Généralités	- 246 -
1.2 Théorie	- 247 -
1.2.1 Le mouvement de précession libre (Free Induction Decay ou FID)	- 250 -
1.2.2 La relaxation de l'aimantation nucléaire	- 250 -
1.2.3 Le temps de relaxation longitudinale T_1 (spin-réseau)	- 250 -
1.2.4 Le temps de relaxation transversale T_2 (spin-spin)	- 251 -
1.3 Séquences RMN	- 252 -
1.3.1 Séquence "simple"	- 252 -
1.3.2 Séquence de saturation-récupération	- 252 -
1.3.3 Séquence d'écho solide	- 253 -
1.3.4 Séquence CP-MAS	- 254 -
1.3.5 Séquence de polarisation croisée inverse	- 255 -
II. Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)	- 256 -
2.1 Principe	- 256 -
2.2 Enregistrement	- 257 -
III. Diffraction des rayons X	- 259 -
IV. Spectroscopie Raman	- 260 -
4.1 Traitement classique de l'effet Raman	- 261 -
4.1.1 Le modèle harmonique de la liaison	- 261 -
4.1.2 Description classique de l'effet	- 261 -
4.2 Le traitement quantique de l'effet RAMAN	- 263 -
4.2.1 Représentation énergétique	- 263 -
4.2.2 Résonance	- 264 -
4.3 Applications aux matériaux carbonés	- 265 -
4.4 Modes RBM	- 267 -
V. Microscopie à force atomique	- 269 -
5.1 Les forces mises en jeu	- 269 -
5.2 Instrumentations	- 270 -
5.3 Les principaux modes de fonctionnement :	- 271 -
5.3.1 Le Mode Contact	- 271 -
5.3.2 Mode frottements	- 271 -
5.3.3 Le Mode Vibrant :	- 271 -
VI. Microscopies électronique à balayage et en transmission	- 274 -
6.1 Microscope électronique à balayage	- 274 -
6.2 Microscope électronique en transmission	- 275 -

Afin de ne pas surcharger les différents chapitres, nous avons choisi de présenter les détails des techniques de caractérisation dans cette annexe. Le principe simplifié de la méthode, le matériel utilisé, ainsi que la spécificité de nos matériaux seront développés successivement pour la RMN du solide, la RPE, la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman, les microscopies à force atomique et électroniques en balayage et à transmission.

I. Résonance Magnétique nucléaire^{1,2,3,4}

1.1 Généralités

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une spectroscopie moléculaire qui met à profit l'existence d'interactions entre les spins nucléaires et les champs locaux créés par les électrons entourant les noyaux et les moments magnétiques de spins voisins. La RMN permet donc de mettre en évidence les différents environnements chimiques du noyau considéré dans la structure étudiée. Tout noyau de nombre de spin I différent de zéro est théoriquement observable en RMN (exemples : ^1H , ^{13}C et ^{19}F , $I = 1/2$ contrairement à ^{16}O et ^{12}C , $I = 0$).

La RMN a été découverte en 1946 suite aux nombreux progrès réalisés dans différents domaines tels que l'électronique ou la production de radio fréquences. Elle consiste à détecter les variations de l'aimantation des noyaux d'une substance sous l'action d'un champ magnétique extrêmement puissant et d'une onde électromagnétique excitatrice.

Lorsqu'un échantillon est placé dans un champ magnétique statique, chacun des noyaux de nombre de spin non nul est soumis à une interaction dite « interaction Zeeman ». Elle résulte du couplage entre le moment magnétique associé au spin et le champ externe B_0 , et se traduit par une levée de dégénérescence et par conséquent la création de $2I + 1$ niveaux énergétiques. C'est entre ces niveaux que l'on induit les $2I$ transitions à une fréquence donnée par la relation de Larmor : $\nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi$ (γ est le rapport gyromagnétique du noyau observé). L'interaction Zeeman ne dépend que du champ externe et du rapport gyromagnétique γ qui est une grandeur intrinsèque du noyau considéré : elle ne donne pas accès à une information moléculaire. Par contre, l'influence du milieu environnant (au niveau de la molécule) sur le noyau observé crée des champs locaux (par opposition au champ statique B_0 qui est externe) qui viennent apporter une contribution au champ magnétique effectivement vu par le noyau. Ceci se traduit par des déplacements en fréquence (déplacements chimiques) et des éclatements de raies. Ces interactions supplémentaires sont à l'origine de la richesse des informations que peut apporter une expérience de RMN. Cette

méthode d'étude est non-destructive, elle est souvent réalisée en phase liquide et homogène.

A l'état solide, les mouvements sont plus lents et plus anisotropes qu'en phase liquide ; ils ne peuvent pas, dans la plupart des cas, moyenner complètement les interactions anisotropes qui sont parties intégrantes du spectre RMN : la présence simultanée de plusieurs interactions isotropes conduit donc à un élargissement considérable des transitions observées. Celui-ci peut être éliminé ou sensiblement réduit (sauf dans des cas d'effets du second ordre dus à la présence d'un noyau quadripolaire) par la procédure de rotation à l'angle magique (M.A.S. : Magic Angle Spinning). Cette technique consiste à orienter l'échantillon, mis en rotation, suivant un angle de $54,74^\circ$ (angle magique) par rapport au champ magnétique statique B_0 ; le but étant de simuler le mouvement moléculaire isotrope possible en phase liquide. Ce qui conduit à une nette amélioration du rapport signal/bruit et une meilleure résolution des spectres

1.2 Théorie

Une population N de noyaux atomiques placés dans un champ magnétique B_0 constitue un véritable oscillateur de fréquence propre ω_0 . Lorsque cet oscillateur est soumis à l'action d'une onde électromagnétique, il absorbe son énergie puis la dissipe par relaxation. Si la fréquence de l'onde est égale à ω_0 alors l'absorption de l'énergie sera maximale. La relaxation rend ce phénomène observable et permet de l'étudier.

Deux modèles, un classique et l'autre quantique, permettent de décrire la résonance magnétique nucléaire. Le modèle quantique est une description au niveau atomique en opposition avec le modèle classique qui propose une vision plus globale du phénomène. Seule la description classique sera abordée ici afin de décrire les bases de la RMN de façon la plus "simple" possible.

Le noyau d'un atome possède un moment magnétique m qui, placé dans un champ magnétique B_0 , est soumis à un couple de force. Les équations de la mécanique classique permettent de prévoir le mouvement du vecteur m . Celui-ci possède un mouvement de rotation dont le moment angulaire est parallèle au champ B_0 . Ce mouvement est appelé mouvement de précession de Larmor à la vitesse ω_0 (ou à la fréquence ν_0) (Figure 1). Des noyaux identiques tournent à la même vitesse et dans le même sens. Projeté sur l'axe Oz parallèle à B_0 , leurs vecteurs ne peuvent prendre que deux orientations différentes $m = \pm 1/2$ (cas le plus simple, avec $I = 1/2$ pour 1H , ^{19}F et ^{13}C), les autres étant interdites.

La relation de Larmor lie la fréquence à l'intensité du champ magnétique $\omega = \gamma B_0$ ou $\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} B_0$; le facteur de proportionnalité γ , appelé rapport gyromagnétique, est caractéristique du noyau étudié. Le moment magnétique macroscopique M est la somme vectorielle de tous les moments élémentaires des noyaux composant l'échantillon. N_+ ont pour moment magnétique $m_+ = +\frac{1}{2}$ et N_- $m_- = -\frac{1}{2}$. Leur somme entraîne donc un moment M qui, étant la somme d'un très grand nombre de moments, est statistiquement orienté suivant B_0 . La population des deux niveaux est régie par la loi de Boltzmann. $\frac{N_+}{N_-} = e^{\frac{-(-\frac{1}{2} + \frac{1}{2})\hbar\omega_0}{kT}} = e^{\frac{-\hbar\omega_0}{kT}}$. L'énergie d'un niveau est $E = -\gamma\hbar m B_0$.

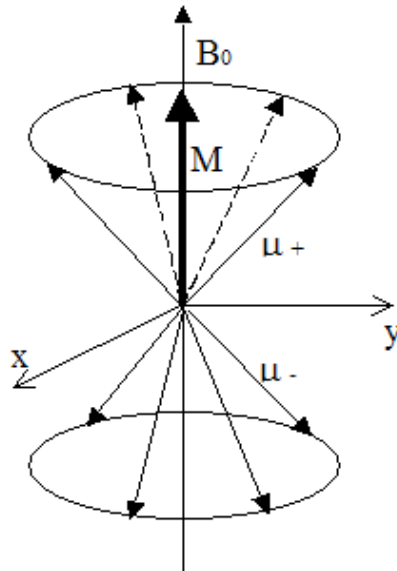


Figure 1 : Mouvement du moment magnétique élémentaire m dans un champ B_0 .

Lorsque l'on applique une onde électromagnétique oscillante dans un solénoïde perpendiculaire à B_0 , un champ magnétique oscillant B_1 perpendiculaire à B_0 est produit. Le moment magnétique M va alors s'incliner par rapport à Oz (et B_0) et tourner autour de B_0 . Après l'arrêt de l'oscillation du champ B_1 , le moment magnétique M , va reprendre sa position initiale c'est à dire parallèle à B_0 .

Le basculement du moment magnétique nucléaire par rapport à sa position initiale est habituellement quantifié par l'angle parcouru plutôt que par l'énergie transférée nécessaire à ce basculement. Cet angle est proportionnel à l'intensité de l'onde et à la durée de son émission. Les intensités utilisées en RMN du solide (très intense) permettent des durées d'émission très brèves, de l'ordre de quelques

microsecondes. Il s'agit alors d'impulsions de radiofréquence, parfois aussi appelées impulsions d'excitation. Ainsi, on parle d'impulsions de 30° , 90° ou 180° , selon que, à la fin de l'impulsion, l'aimantation a été basculée de 30° , 90° ou 180° . On utilise le plus souvent des impulsions de 90° ou de 180° (Figure 2).

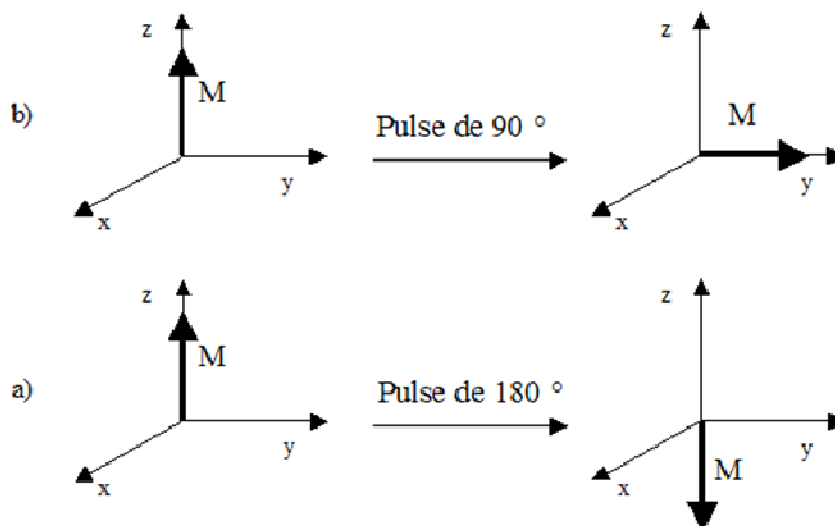


Figure 2 : Exemples d'impulsions RMN: a) impulsion de 90° , b) impulsion de 180° .

Le signal RMN enregistré est la variation de l'aimantation lors de son retour à l'équilibre qui s'effectue selon une évolution complexe. Il est important, pour décrire ce retour à l'équilibre, de définir deux composantes de l'aimantation nucléaire dans un repère Oxyz dont l'axe Oz est parallèle au champ magnétique et le plan Oxy représente un plan perpendiculaire (Figure 3).

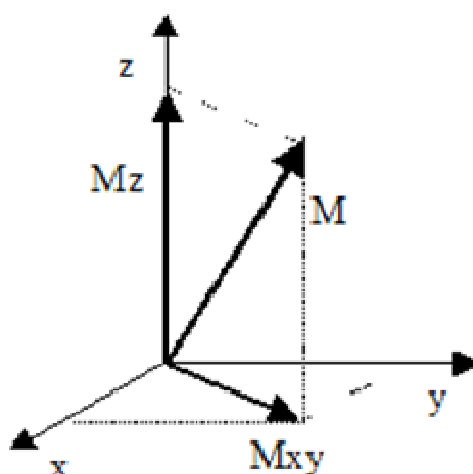


Figure 3 : Décomposition du vecteur M en ses composantes longitudinale M_z et transversale M_{xy} .

A chaque instant de son évolution, le vecteur moment magnétique peut être décrit par sa projection sur la direction de B_0 appelée composante longitudinale notée M_z , et sa projection sur le plan perpendiculaire à B_0 appelée composante transversale notée M_{xy} .

A l'équilibre, la composante transversale est nulle, et la composante longitudinale a une valeur maximale M_0 . Après une impulsion de 90° , la composante longitudinale est nulle et la composante transversale est maximale. Le retour à l'équilibre à partir de cette position peut être décomposé en deux mouvements élémentaires dits de précession et de relaxation.

1.2.1 Le mouvement de précession libre (Free Induction Decay ou FID).

Sitôt écarté de sa position d'équilibre, le vecteur moment magnétique est animé d'un mouvement de rotation autour du champ magnétique B_0 . Ce mouvement de rotation est désigné sous le terme de précession. L'adjectif « libre » que l'on ajoute souvent fait référence à l'arrêt de la contrainte que représente l'impulsion d'excitation. La fréquence de ce mouvement de précession est égale à la fréquence de résonance de l'aimantation, donnée par la relation de Larmor.

1.2.2 La relaxation de l'aimantation nucléaire.

Ce phénomène représente son retour proprement dit à la position d'équilibre. En d'autres termes, ce retour correspond à la disparition de l'aimantation transversale et à la récupération de l'aimantation longitudinale. On définit donc deux durées caractéristiques : l'une pour la récupération de l'aimantation longitudinale, l'autre pour la disparition de l'aimantation transversale.

1.2.3 Le temps de relaxation longitudinale T_1 (spin-réseau)

Après l'impulsion de radiofréquence, l'aimantation longitudinale retourne vers sa valeur d'équilibre. On montre que la vitesse de retour, que l'on note dM_z/dt , de l'aimantation longitudinale est, à chaque instant t , proportionnelle à la différence entre l'aimantation longitudinale $M_z(t)$ et sa valeur d'équilibre M_0 . Le coefficient de proportionnalité a la dimension inverse d'un temps, et on l'exprime par la constante $1/T_1$:

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z(t)}{T_1}$$

La constante de temps T_1 définie par ces relations est appelée temps de relaxation longitudinale (ou temps de relaxation spin-réseau). Cette relation

montre que si le temps T_1 est court la vitesse de retour de l'aimantation est grande, ce qui signifie que l'aimantation longitudinale revient rapidement vers sa position d'équilibre, alors qu'un temps T_1 long signifie à l'inverse un retour lent vers la position d'équilibre.

Comme T_1 est un temps caractéristique d'échange entre les molécules et le réseau, il est fonction de la dynamique moléculaire et donc de la température. L'évolution du T_1 permet dès lors d'identifier les caractéristiques du mouvement.

1.2.4 Le temps de relaxation transversale T_2 (spin-spin)

A l'équilibre, l'aimantation transversale est nulle, puisque l'aimantation est strictement parallèle au champ magnétique. Dès la fin d'une impulsion de 90° , l'aimantation transversale commence à décroître. La décroissance est d'abord rapide puis d'autant plus lente que l'aimantation transversale diminue. Plus précisément, la vitesse de décroissance, notée dM_{xy}/dt est, à chaque instant t , proportionnelle à l'intensité de l'aimantation transversale $M_{xy}(t)$.

$$\frac{dM_{xy}}{dt} = -\frac{M_{xy}(t)}{T_2}$$

La encore, la constante de proportionnalité a une dimension inverse d'un temps ; elle est notée $1/T_2$. Dans cette expression, le signe - signifie simplement que l'aimantation transversale décroît. Cette relation permet de définir la constante de temps T_2 appelée temps de relaxation transversale (ou temps de relaxation spin-spin).

Dans le cas d'un FID (signal temporel) possédant plusieurs signaux RMN issus de noyaux non équivalents, celui-ci devient extrêmement difficile à interpréter car les différentes contributions sont difficilement séparables. On effectue donc une transformée de Fourier du signal temporelle et on obtient un signal fréquentiel où toutes les contributions au FID se traduisent par autant de pics à des fréquences différentes.

Les spectres RMN solide reflètent en général les contributions des différentes interactions qui sont assez importantes dans les solides : Zeeman (interaction entre le spin nucléaire et le champs B_0), dipolaire (interaction dipôle – dipôle à travers l'espace), quadripolaire (spin $> 1/2$), déplacement chimique anisotrope (effets d'écrans). Il est donc essentiel, pour pouvoir obtenir des informations, de séparer ou de supprimer les effets des différentes interactions. Un certain nombre d'expériences RMN (séquences impulsionsnelles) permet de supprimer ces interactions.

1.3 Séquences RMN.

1.3.1 Séquence “simple”

Il s’agit de la séquence la plus simple utilisée, elle consiste en une seule impulsion de 90° , la FID est enregistrée immédiatement après un temps mort lié à l’électronique (Figure 4). Le temps minimum entre deux séquences (appelé temps de recyclage d_1) étant égal à environ cinq fois T_1 , temps nécessaire au rétablissement de l’aimantation selon z. Pour chaque composé et chaque noyau, les paramètres sont optimisés : la puissance de l’impulsion en fixant son temps entre 3,5 et 5,5 μs et le temps de recyclage.

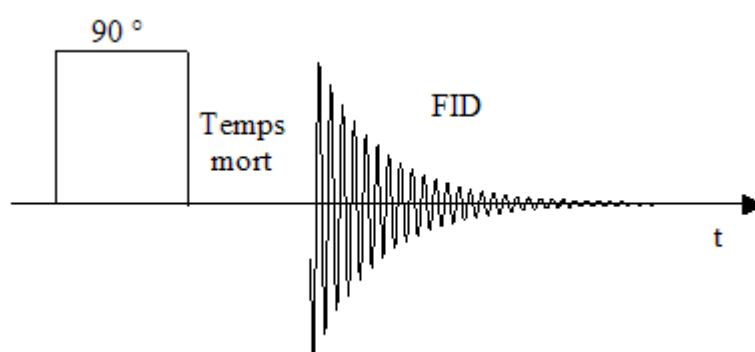


Figure 4 : Représentation schématique de la séquence “simple”.

1.3.2. Séquence de saturation-récupération

Cette séquence est utilisée pour mesurer le temps de relaxation spin réseau T_1 , pour ce faire la séquence utilise cinq impulsions de 90° , permettant de basculer l’aimantation dans le plan XY (saturation) (Figure 5). Une dernière impulsion de 90° permet ensuite d’enregistrer le FID après un temps variable (récupération). La courbe $M_z(t)$ (Figure 6) est ainsi construite et l’équation (1) permet d’en extraire le T_1 .

$$M_z(t) = M_0 * (1 - e^{-\frac{t}{T_1}}) \quad (1)$$

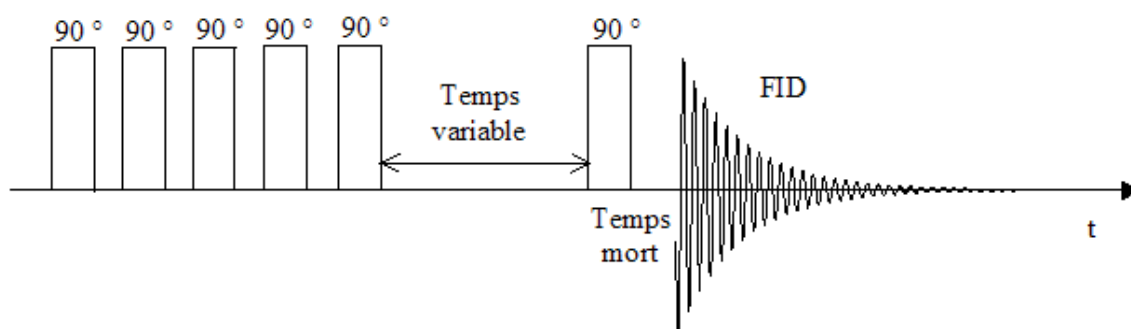


Figure 5 : Représentation schématique de la séquence de saturation-récupération.

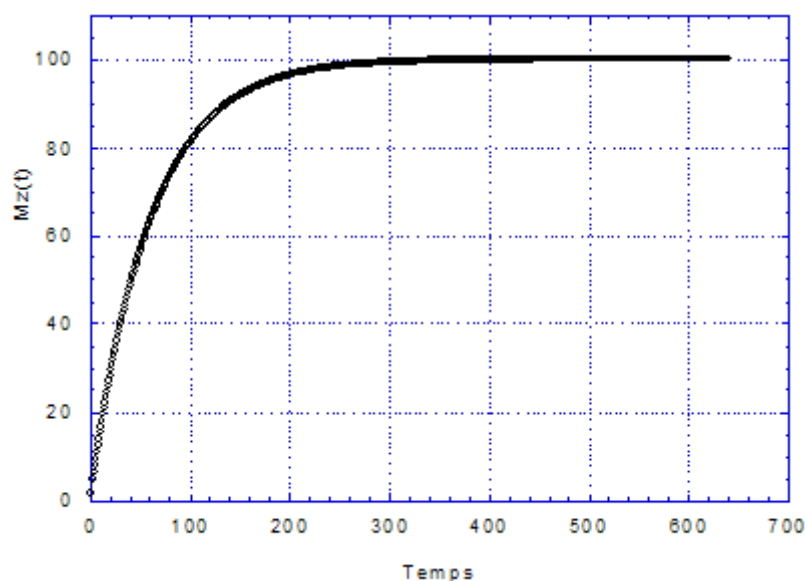


Figure 6 : Courbe de récupération de l'aimantation après saturation.

1.3.3 Séquence d'écho solide

Les signaux RMN pour les solides étant dans la majorité des cas très courts, la non possession du début du FID, coupé par le temps mort situé entre la fin de l'impulsion et le début de l'acquisition, peut s'avérer préjudiciable quand il s'agit de quantifier le nombre de noyaux impliqués. L'utilisation d'une séquence d'« écho solide » permettant de mesurer le signal complet en s'affranchissant du temps mort est alors indispensable. La séquence employée pour les solides est la suivante : deux impulsions de 90° déphasées de 90° sont utilisées, elles sont séparées d'un temps τ , l'acquisition débutant à ce même temps τ après la seconde impulsion (Figure 7).

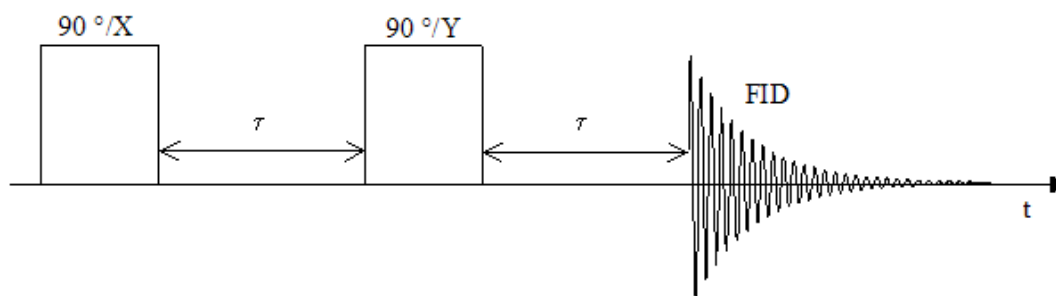


Figure 7 : Représentation schématique de la séquence d'écho solide.

1.3.4 Séquence CP-MAS

Certains noyaux comme le proton ^1H ou le fluor ^{19}F possèdent une abondance élevée (100 % pour le fluor), par contre d'autres noyaux comme le carbone ^{13}C ont une abondance extrêmement faible (1,1 %) ainsi qu'un temps de relaxation spin-réseau long. Ceci a pour conséquence un allongement très important du temps d'acquisition pour ce type de noyaux. La séquence de Polarisation Croisée (Cross-Polarisation) (Figure 8) consiste à transférer l'aimantation du noyau abondant (I) vers le noyau peu abondant (S). La condition de Hartmann-Hahn, $\omega = \gamma_I B_{1I} = \gamma_S B_{1S}$ (ici $I=^{19}\text{F}$ et $S=^{13}\text{C}$), permet l'échange d'énergie entre les deux types de noyaux (des fluors vers les carbones). L'intensité du signal des carbones

est alors augmentée d'un facteur égal à $\frac{\gamma_I}{\gamma_S} = \frac{\gamma_F}{\gamma_C} = 3,7$. De plus le temps de répétition utilisé est, dans ce cas, de cinq fois le T_1 des fluors ; le temps de relaxation des carbones, plus long, n'est plus considéré. La rotation à l'angle magique (MAS) permet de moyenniser l'interaction dipolaire et supprime les composantes anisotropes du tenseur de déplacement chimique de sorte que seule une raie fine unique correspondant au déplacement chimique isotrope est alors présente. En réalité, il apparaît dans le spectre des bandes de rotation écartées entre elles d'une valeur en Hz égale à la vitesse de rotation. Ces raies n'apparaissent que sur une largeur correspondant à la raie "statique". Si on utilise une vitesse suffisamment élevée les bandes de rotation sont déplacées à l'extérieur de la raie et elles disparaissent. Le problème des spectres ^{19}F réside dans un couplage dipolaire homonucléaire fort entre noyaux de fluor, qui entraîne des signaux très larges, et par conséquent la vitesse de rotation devrait être extrêmement élevée pour « éliminer » les bandes de rotation.

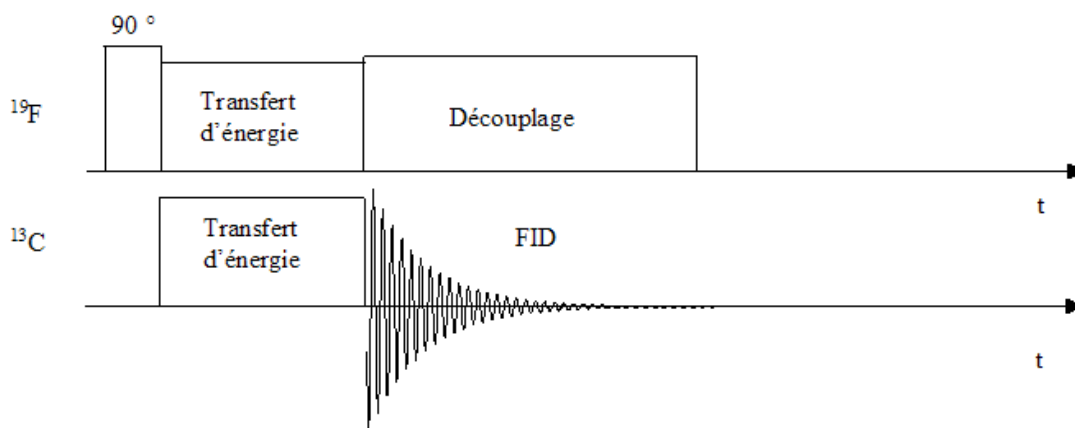


Figure 8 : Représentation schématique de la séquence de Cross Polarisation (CP).

1.3.5 Séquence de polarisation croisée inverse

Cette séquence est basée sur celle de polarisation croisée classique. Une impulsion supplémentaire est ajoutée sur les deux canaux à la fin de l'impulsion de transfert d'aimantation (Figure 9). Sa durée est comprise entre quelques μs et plusieurs ms. Elle permet d'inverser l'aimantation d'où son nom de « polarisation croisée inverse ». La variation de l'aimantation mesurée en fonction de la durée t de l'impulsion est directement liée à l'interaction dipolaire.

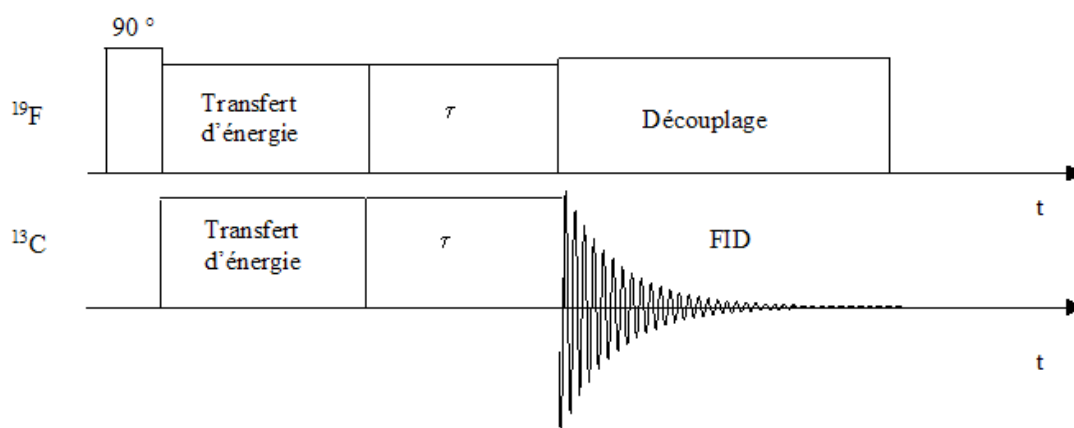


Figure 9 : Représentation schématique de la séquence de Cross Polarisation inverse.

Les calculs liés à cette méthode sont développés dans le chapitre 2.

$$M_z(t) = M_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{T_1}} \right)$$

Les enregistrements des spectres RMN ont été effectués à température ambiante à l'aide de spectromètres Bruker type Avance 300 et Tecmag. Des sondes multinoyaux X-H/F ont été employées ; elles permettent la rotation à l'angle magique pour les noyaux X de ^{15}N (30 MHz) à ^{31}P (122 MHz), ^1H (300,14 MHz) et ^{19}F (282,38 MHz) et la polarisation croisée $^1\text{H} \rightarrow \text{X}$ ou $^{19}\text{F} \rightarrow \text{X}$. L'acide trifluoroacétique (CF_3COOH) et le tétraméthylsilane (TMS) sont utilisés comme références externes. Les fréquences de résonance du fluor et du carbone, généralement employées dans ce travail, étaient de 73,4 et 282,4 MHz. Selon l'information recherchée (analyse, rapport F/C, T_1 , longueur de liaison C-F, ...), les différentes séquences d'impulsion ont été employées avec un temps de répétition, optimisé pour les fluorures, de deux à plusieurs dizaines de secondes.

II. Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)

2.1 Principe

Si une substance paramagnétique (renfermant des moments de spin \vec{S} permanents non compensés mutuellement) est placée dans un champ magnétique continu \vec{H}_0 , le moment magnétique $\vec{\mu}_s$ de l'électron se trouve dans un état énergétique caractérisé par son énergie

$$E = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{H} = g \cdot \mu_B \cdot \vec{S} \cdot \vec{H}_0$$

$$\text{avec } \mu_B = \frac{e \cdot \hbar}{2mc}$$

où g est le facteur de Landé; μ_B est le magnéton de Bohr; e , m sont respectivement la charge et la masse de l'électron.

Comme le spin de l'électron ne peut prendre que les valeurs $1/2$ ou $-1/2$, le niveau d'énergie électronique se décompose en deux sous-niveaux énergétiques (effet Zeeman)

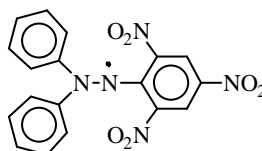
$$E' = -\frac{1}{2} g \cdot \mu_B \cdot H_0 \quad \text{et} \quad E'' = \frac{1}{2} g \cdot \mu_B \cdot H_0$$

Pour l'apparition du phénomène de résonance d'un échantillon, celui-ci doit être placé dans une cavité résonante, de manière à ce qu'un champ hyperfréquence

\vec{H}_1 de fréquence ν soit perpendiculaire au champ magnétique appliqué, qui est à l'origine de la levée de dégénérescence. On constate une modification des propriétés de résonance, lorsque le champ continu et la fréquence ν sont liés par la relation :

$$\frac{H_0}{\nu} = \frac{h}{g \cdot \mu_B}$$

Précisons que la substance considérée doit posséder un moment magnétique résultant, c'est-à-dire doit être paramagnétique, ou avoir un ou plusieurs électrons "célibataires" dont les moments angulaires ne sont pas saturés. D'autres entités peuvent présenter le même phénomène du fait de leur structure moléculaire : ce sont les radicaux libres, exemple le diphénylpicrylhydrazyl (DPPH) de formule :



Son spectre RPE, réalisé sur un échantillon pulvérulent conduit à une valeur du facteur de Landé g de $2,0036 \pm 0,0002$ et permet de réaliser un étalonnage en fréquence des spectres RPE. Dans ce composé, qui peut servir d'échantillon standard pour la détermination quantitative de la densité de spins N_s d'un matériau, la concentration de radicaux libres est 10^{17} centres paramagnétiques par milligrammes.

Le signal est généralement enregistré sous forme de dérivée première ou parfois de second dérivée d'absorption, la surface intégrale était proportionnelle au nombre de spins.

2.2 Enregistrement

Les spectres RPE ont été enregistrés sur un spectromètre à Bande X Bruker AVANCE DSX. Le diphénylpicrylhydrazyl (DPPH) est utilisé pour calibrer la cavité. Les paramètres d'enregistrement (gain et modulation d'amplitude) sont optimisés pour chaque échantillon. La modulation d'amplitude doit rester inférieure à 1/3 de la largeur du signal le plus fin. La fréquence du champ micro-onde est 9,649 GHz.

La résonance paramagnétique électronique (RPE) est une technique extrêmement sensible, car un petit nombre de centres paramagnétiques (de l'ordre de 10^{12} spin/cm³ soit 106 fois moins que la résonance magnétique nucléaire)

suffisent pour fournir un signal observable. De plus, les spectres RPE sont riches en informations concernant l'échantillon :

- leur forme (gaussienne ou lorentzienne) renseigne sur le type d'interaction entre spins (Figure 10 et Figure 11).

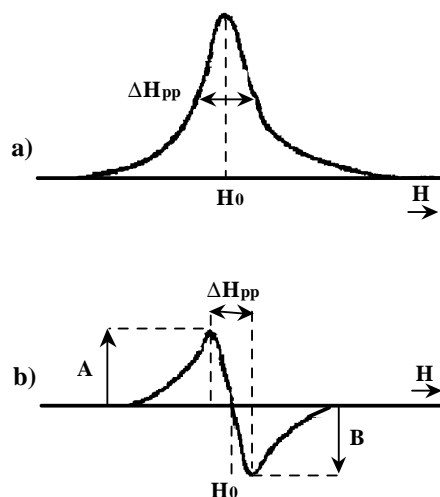


Figure 10: Forme gaussienne des courbes d'absorption (a) et dérivée (b) en fonction du champ magnétique H .

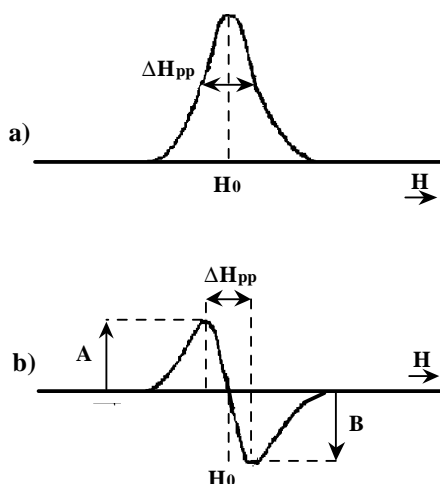


Figure 11 : Forme lorentzienne des courbes d'absorption (a) et dérivée (b) en fonction du champ magnétique H .

- le facteur de Landé g , ou facteur de décomposition spectroscopique, permet d'apprécier le degré de localisation des centres paramagnétiques (g est voisin de 2 dans le cas de radicaux libres et vaut 2,0023 pour l'électron libre)

- la largeur du spectre RPE (nommée ΔH_{pp}) fournit des indications sur les interactions des porteurs de spin avec leur environnement, et donc leur localisation. Les principaux facteurs qui influencent cette largeur de raie sont :

i) la largeur naturelle de raie sur laquelle on ne peut agir

ii) les interactions spin-réseau

iii) les interactions spin-spin : le mécanisme le plus important d'élargissement du signal de résonance ; les spins voisins créent des champs magnétiques locaux qui s'ajoutent aux champs extérieurs.

iv) les interactions d'échange quand la concentration de spins est grande, ceux-ci sont alors proches les uns des autres et leurs orbitales atomiques se recouvrent.

- la symétrie du signal (rapport A/B, A et B étant l'intensité du signal de part et d'autre de la ligne de base) peut être reliée à la conductivité de l'échantillon.

- Enfin la surface des spectres est directement liée au nombre de spins présents dans l'échantillon. La détermination de la densité de spins se fait à partir des courbes d'absorption (intégrale du signal) par la mesure de l'aire sous la courbe.

III. Diffraction des rayons X

L'identification de nos composés ainsi que les caractérisations structurales de certains d'entre eux par la méthode de Rietveld⁵ ont été réalisées à partir de diffractogrammes de poudre. Ces diagrammes de poudre ont été enregistrés à l'aide de diffractomètres Siemens D500 ou Philips X'Pert suivant une géométrie de Bragg-Brentano (Figure 12).

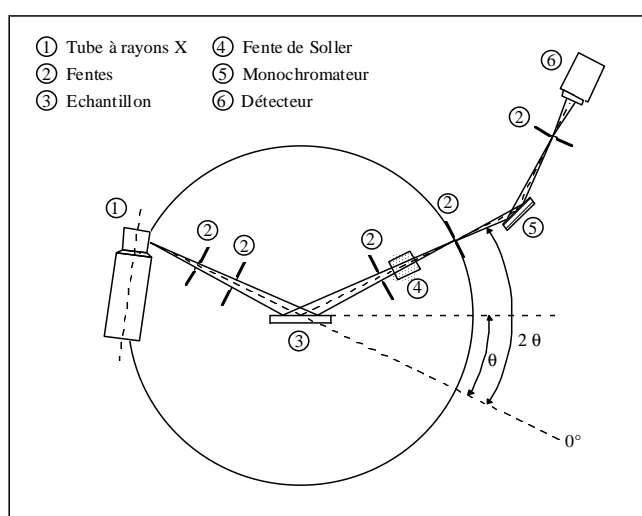


Figure 12 : Schéma de principe du diffractomètre de poudre.

Le goniomètre positionne l'échantillon qui subit une rotation à vitesse angulaire constante. La radiation K_{α_1} du cuivre ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) sélectionnée à l'aide d'un monochromateur arrière à lame de graphite a été utilisée. Le rayonnement issu du tube de rayons X est diffracté par l'échantillon puis capté par un détecteur. L'ensemble est piloté par un ordinateur ce qui permet l'acquisition des données et leur représentation graphique sous forme d'un tracé en continu. Des enregistrements lents ont été faits en mode pas à pas (pas de $0,012^\circ / 0,028^\circ$) avec des temps d'acquisition de 27 à 53 s par pas. Les réglages "optiques" (fentes de Soller et fentes de réception) ont été optimisés pour augmenter la résolution. Des diffractogrammes enregistrés en fentes fixes ont permis d'effectuer des affinements de structure cristalline par la méthode de Rietveld.

Cette technique de base pour la caractérisation structurale de la matière cristallisée repose sur le fait que la longueur d'onde des rayons X est du même ordre de grandeur que les distances interatomiques. Les rayons X qui sont des ondes électromagnétiques interagissent avec les électrons des atomes. Ainsi les résultats de la diffraction des rayons X permettent d'avoir accès aux cartes de densité électronique propre, donc pour un atome donné de numéro atomique Z, à ses Z électrons correspond un facteur de forme atomique (facteur de diffusion atomique).

Sur l'ensemble de la maille cristalline, l'amplitude diffractée par tous les atomes est appelée facteur de structure et s'écrit comme suit :

$$F_{hkl} = \sum_j N_j f_j \exp\left(-b_j \left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2\right) \exp i2\pi (hx_j + ky_j + lz_j)$$

avec N_j : nombre d'atomes

f_j : facteur de diffusion de l'atome j

b_j : facteur de déplacement atomique isotrope de l'atome j

x_j, y_j, z_j : coordonnées réduites de l'atome j

L'intensité diffractée correspond au carré du module du facteur de structure :

$$I = k F_{hkl} \cdot F_{hkl}^*$$

IV. Spectroscopie Raman

4.1 Traitement classique de l'effet Raman

4.1.1 Le modèle harmonique de la liaison

L'interaction matière-rayonnement peut être envisagée dans une vision simple comme l'interaction entre le champ électrique d'un rayonnement électromagnétique et des charges constituant des dipôles dans la matière. Ces dipôles peuvent être permanents ou induits.

La matière peut être décrite très simplement comme des masses m_j , liées mécaniquement par des ressorts de différentes rigidités (k_i) et pouvant vibrer autour d'une distance d'équilibre r_0 (Figure 13).

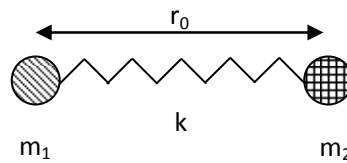


Figure 13 : Description de la liaison comme un oscillateur simple harmonique.

Si μ est la masse réduite de l'oscillateur, alors celui-ci possède une fréquence propre de vibration associée à son mode de vibration : $\omega_0 = \sqrt{k/\mu}$. On lui associe également un nombre d'onde $\bar{\nu}_0 = \frac{1}{2\pi c} \times \sqrt{k/\mu}$.

Le potentiel associé à cet oscillateur est parabolique autour de la position d'équilibre et peut être approximer comme suit : $V(r)$

$$= 1/2 \times \left. \frac{d^2 V(r)}{d r^2} \right|_{r=r_0} (r - r_0)^2$$

4.1.2 Description classique de l'effet

Dans le cas de la diffusion Raman, le rayonnement ne cède pas directement de l'énergie aux oscillateurs mécaniques, l'interaction se fait via le dipôle induit \vec{p} d'après la relation suivante :

$$\vec{p} = [\alpha] \vec{E}$$

où $[\alpha]$ est le tenseur de polarisabilité du système oscillant et \vec{E} le champ électrique oscillant ; $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t)$.

Les n dipôles peuvent osciller autour de leurs positions d'équilibre Q_n^0 (dans le système des coordonnées normales) : $Q_n = Q_n^0 \cos(\omega_n t)$ où ω_n est la fréquence propre de l'oscillateur n.

La polarisabilité traduit la capacité des charges d'un système à se déformer sous l'action d'un champ électrique. Le tenseur de polarisabilité est symétrique ; $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$ et dans le cas d'un système à symétrie sphérique, il peut être réduit à un scalaire α_0 . Dans le reste de notre développement nous nous placerons dans cette approximation. La polarisabilité du système peut être développée en série de Taylor dans le repère des coordonnées normales tel que :

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_n \frac{\partial \alpha}{\partial Q_n^0} Q_n + \dots$$

D'où il vient finalement que le moment dipolaire induit s'écrit au premier ordre:

$$\vec{p} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) + \sum_n \left. \frac{\partial \alpha}{\partial Q_n} \right|_0 Q_n^0 \cos(\omega_n t) \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) ;$$

$$\vec{p} = \underbrace{\alpha_0 \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t)}_{\text{DIFFUSION ON RAYLEIGH}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_n \left. \frac{\partial \alpha}{\partial Q_n} \right|_0 Q_n^0 \vec{E}_0 \cos(\omega_0 - \omega_n)t}_{\text{DIFFUSION STOKES}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_n \left. \frac{\partial \alpha}{\partial Q_n} \right|_0 Q_n^0 \vec{E}_0 \cos(\omega_0 + \omega_n)t}_{\text{DIFFUSION ANTI-STOKES}}$$

**DIFFUSION
ON
RAYLEIGH**

**DIFFUSION
STOKES**

**DIFFUSION
ANTI-STOKES**

Le moment dipolaire peut donc être décomposé en trois termes distincts, décrits ci-dessus :

La diffusion Rayleigh existe dans tous les cas, elle se fait sans changement de fréquence du rayonnement.

Les diffusions Stokes et anti-Stokes sont des processus avec changement de fréquence, symétriques par rapport à la fréquence du rayonnement incident ω_0 .

Les processus de diffusion Raman existent s'il existe au moins un oscillateur

$$n ; \left. \frac{\partial \alpha}{\partial Q_n} \right|_0 \neq 0.$$

4.2 Le traitement quantique de l'effet RAMAN

4.2.1 Représentation énergétique

La description quantique d'un oscillateur amène à la quantification de l'énergie en niveaux $E = \hbar \omega(n+1/2)$ avec la règle de sélection de transition entre deux niveaux vibrationnels : $\Delta n = \pm 1 \rightarrow \Delta E = \hbar \omega$. (Figure 14)

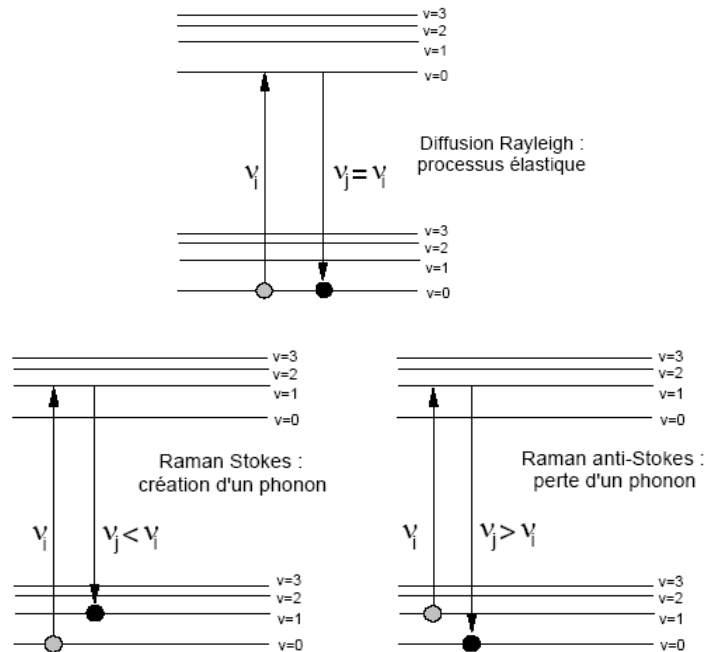


Figure 14 : Les trois types de diffusion : Rayleigh (élastique), Stokes et anti-Stokes (inélastique).

Dans les processus Stokes et anti-Stokes, le photon incident à une énergie $\hbar \omega_0$, fait transiter le système d'un niveau n (ou $n+1$) vers un niveau énergétique virtuel, puis il se désexcite sur le niveau $n+1$ (*Stokes*) (ou n *Anti-Stokes*). (Figure 15)

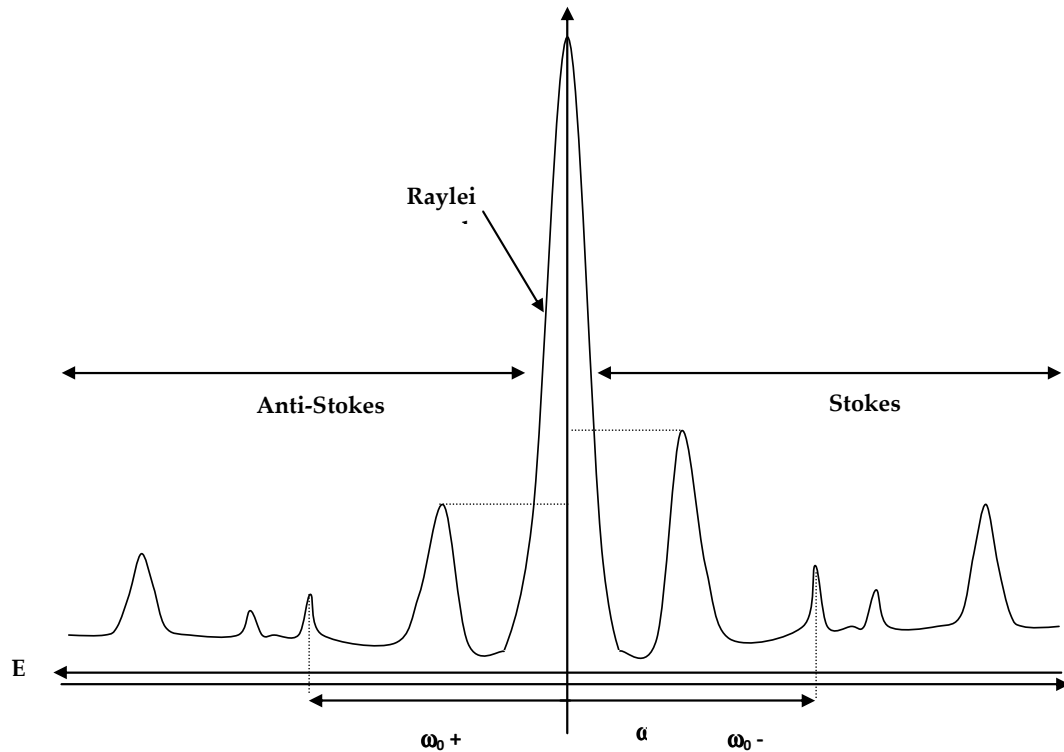


Figure 15 : Représentation schématique d'un spectre Raman avec les contributions élastique (Rayleigh) et inélastiques (Stokes et anti-Stokes).

La population des niveaux est donnée par une statistique de Boltzmann, donc les niveaux les plus énergétiques sont les moins peuplés. De fait, le processus Stokes partant d'un niveau n vers le niveau $n+1$ est plus probable que le processus anti-Stokes partant du niveau $n+1$ vers le niveau n . Ainsi, dans les spectres Raman les raies Stokes et anti-Stokes sont symétriques par rapport à l'énergie incidente (pic « Rayleigh ») mais d'intensités très différentes, les pics Stokes sont bien plus intenses que les pics anti-Stokes, généralement on ne regarde donc que les pics Stokes.

Le rapport des intensités Stokes et anti-Stokes est une mesure locale de température du système.

4.2.2 Résonance

Lors des processus inélastiques Stokes et anti-Stokes, le système transit vers un niveau virtuel d'énergie bien plus élevée que celles des niveaux vibrationnels mis en jeu. Si l'énergie incidente est exactement égale à l'énergie entre un niveau vibrationnel et un niveau réel des niveaux électroniques supérieurs, le système entre en résonance et l'intensité du signal Raman diverge. C'est le cas avec les nanotubes de carbone.

$$I \propto \frac{A}{\omega_{nm}^2 - \omega_0^2} ; \text{ donc si } \hbar \omega_0 \text{ tend vers l'énergie } \hbar \omega_{nm} \text{ de transition entre le}$$

niveau n et le niveau m, l'intensité du signal devient très grande, le système est en résonance.

4.3 Applications aux matériaux carbonés

Elle s'avère être une technique intéressante pour l'étude des carbones grâce aux informations auxquelles elle permet d'accéder dont notamment l'état de désordre du carbone difficilement appréciable par d'autres techniques de caractérisation.

Les spectres Raman de carbones comportent généralement deux bandes caractéristiques notées **D** (désordre) et **G** (graphite). Pour une longueur d'onde d'excitation dans le visible, ces deux pics correspondent à des modes de vibrations associés à des carbones hybridés sp^2 (la notation C sp^x est utilisée pour définir ici l'état d'hybridation des atomes de carbone), l'excitation résonnant avec les orbitales π de ces sites les rendant dominants par rapport aux C sp^3 .

Ainsi, les paramètres dont va dépendre le spectre sont la présence de chaînes ou de cycles de C sp^2 , le degré de désordre des longueurs et des angles de liaisons, la taille des particules de la phase sp^2 et le rapport sp^2/sp^3 .

La bande **G** est liée au mode de vibration d'élongation de la liaison entre toutes les paires de carbones sp^2 aussi bien dans les cycles que dans les chaînes. Dans le graphite cristallin, ce mode correspond à la symétrie E_{2g} en donnant un pic à 1580cm^{-1} . Un élargissement de cette bande est interprété comme une augmentation du désordre des angles de liaisons.

La bande **D** est quant à elle due au mode de respiration des cycles à six carbones du graphite de symétrie A_{1g} donnant un pic dans la gamme $1300-1360\text{cm}^{-1}$. Cette bande est absente dans le graphite cristallin à cause de restrictions de symétrie, ainsi que dans des carbones purement sp^3 sans cycle. Elle apparaît lorsque les plans graphitiques sont subdivisés en unités plus petites ; son intensité étant alors un indicateur du degré d'ordre des carbones désordonnés.

Les paramètres importants du spectre permettant de caractériser les carbones sont le rapport I_D/I_G , les positions des bandes **D** et **G** et leurs profils (notamment la largeur à mi-hauteur). Robertson et Ferrari ont proposé un classement de la variation de ces paramètres selon le type de carbones rencontré en fonction du rapport C sp^2 / C sp^3 et du degré de désordre représentés sur la Figure 16.

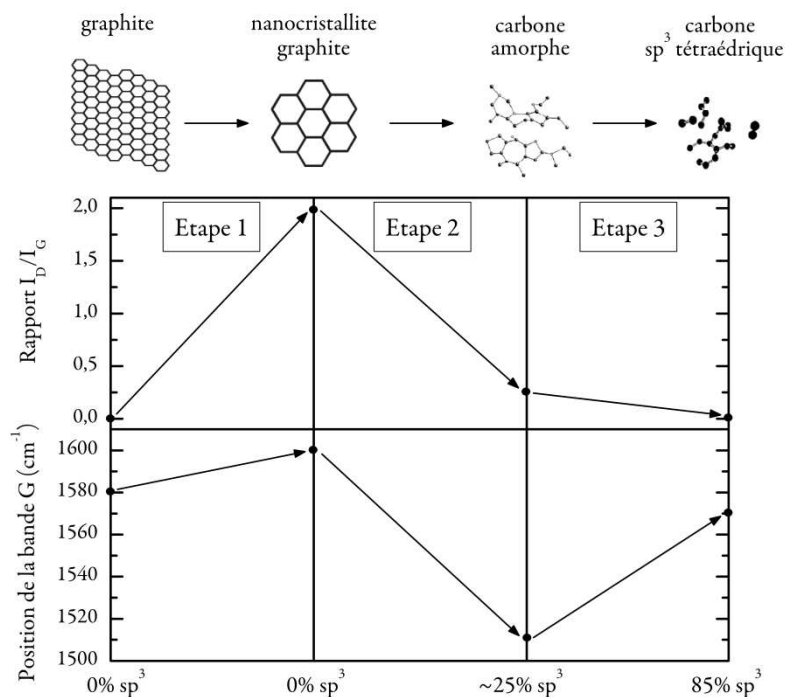


Figure 16 : Variation de la position de la bande G et du rapport I_D/I_G avec l'augmentation du désordre corrélée à une augmentation de la quantité de $C sp^3$.

Ce modèle en trois étapes met en évidence une division de plus en plus importante du carbone que ses auteurs qualifient de trajectoire d'amorphisation et qui est accompagnée d'une augmentation continue de la largeur à mi-hauteur des bandes **D** et **G**.

Mais afin de pouvoir déterminer le rapport I_D/I_G ou la largeur à mi-hauteur par exemple, il est indispensable au préalable de procéder à un ajustement numérique correcte du spectre expérimental et à sa déconvolution.

Si généralement ces deux bandes sont simulées par deux gaussiennes (ou quatre si on se trouve en présence d'interactions du second ordre) ceci n'est en toute rigueur valable que pour des carbones très graphitiques avec un rapport I_D/I_G proche de 0 : dès que ceux-ci présentent une faible part de désordre, la bande **G** principalement présente une distorsion importante. Dans ce cas, une lorentzienne est utilisée pour simuler la bande **D** et une fonction asymétrique de Breit-Wigner-Fano (BWF) pour la bande **G**.

Une fois le spectre simulé, on peut accéder au rapport I_D/I_G (intensités qui correspondent dans ce cas à l'aire des pics déconvolués) qui lui même permet de remonter à la valeur moyenne de la longueur de cohérence des plans de graphite noté L_a , paramètre important pour la quantification du désordre du carbone étudié. Les travaux de Ferrari montrent qu'il convient de distinguer deux cas de figures :

- Pour un carbone purement sp^2 (appartenant à l'étape 1 du modèle), le calcul de L_a est basé sur la relation de Tuinstra et Koenig (T-K):

$$I_D/I_G = C(\lambda)/L_a$$

où $C(\lambda)$ est un paramètre lié à la longueur d'onde d'excitation λ : $C(\lambda) \approx C_0 + \lambda C_1$
avec, pour $400 \leq \lambda \leq 700 \text{ nm}$, $C_0 = -12,6 \text{ nm}$ et $C_1 = 0.033 \text{ nm}$.

- Dans le cas où le carbone contient des C sp^3 , donc appartenant aux étapes 2 et 3, la relation proposée par Ferrari et Robertson s'applique :

$$I_D/I_G = C'(\lambda) \cdot L_a^2 \quad \text{où } C'(\lambda) = C(\lambda)/8.$$

4.4 Modes RBM

Ces modes sont bien prononcés dans le cas des nanotubes monofeuillets.

La symétrie de ce mode est A_{1g} , il s'agit donc d'un mode totalement symétrique correspondant à une respiration radiale du tube ce qui justifie son appellation de « mode de respiration » (cf. Figure 5).

A cause du phénomène de résonance, l'intensité des modes n'est pas la même pour tous les tubes. En fait, seuls les tubes qui sont en condition de résonance sont observés. Les spectres obtenus à différentes longueurs d'ondes sont différents car dans des conditions de résonance différentes. Les nanotubes en résonance sont ceux dont les énergies de transitions E_{ii} entre singularités de Van Hove correspondent à l'énergie du laser d'excitation. Les conditions de résonance sont données par le diagramme de Kataura (Figure 17) qui lie les énergies de transitions électroniques aux diamètres des nanotubes.

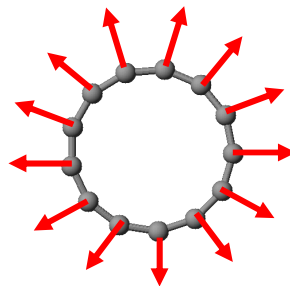


Figure 17 : Schéma descriptif du mode RBM (vue en coupe).

L'observation des modes RBM nous renseigne sur les diamètres des nanotubes. Différentes études ont montré que le diamètre des tubes - d - pouvait être déterminé via la fréquence ω de leur mode RBM à l'aide d'une relation du type :

$$\omega = A/d + B \text{ (avec } \omega \text{ en cm}^{-1}, \text{ et } d \text{ en nm)}$$

Les valeurs de A et B dépendent des auteurs. Nous retiendrons pour le reste de ce travail les valeurs données par Bachilo et coll. $A = 223,5 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{nm}$ et $B = 12,5 \text{ cm}^{-1}$.

Notons enfin que les positions des modes RBM sont sensibles à l'environnement des tubes : isolés, en fagots [Rao 2001], libres ou enrobés dans une matrice. En règle générale, cet environnement conduit à durcir le mode de vibration du tube isolé et donc déplacer sa fréquence caractéristique vers les hautes fréquences. Dans le cas de nanotubes en fagots, peut se superposer à cet effet de durcissement un phénomène de couplage des vibrations entre tubes. Comme pour des oscillateurs couplés, les modes propres de chaque tube sont remplacés par des modes de couplages appelés « modes de fagots », habituellement proches en fréquence en raison des faibles interactions entre tube. Les études, expérimentales comme théoriques, concernant ces effets sont souvent contradictoires et il est assez difficile d'attribuer clairement tous les modes observés. L'ordre de grandeur et même le signe des déplacements en fréquence est donc difficile à estimer. Néanmoins, ils ne dépassent pas 10 à 15% de la valeur de la fréquence du mode (typiquement moins de 30 cm^{-1}).

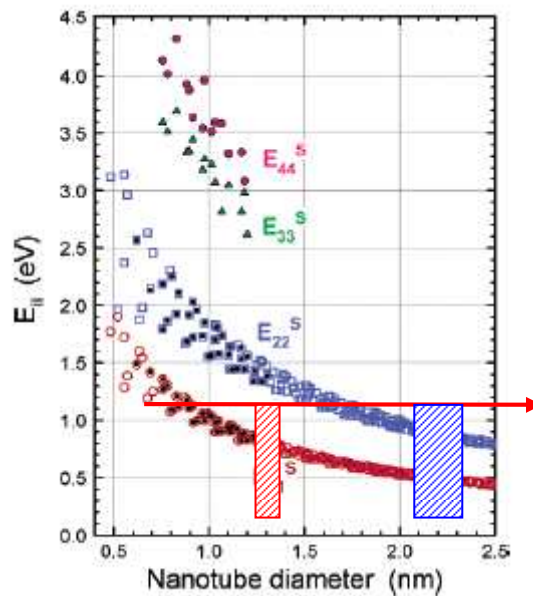


Figure 18 : Diagramme de Kataura pour les nanotubes semi-conducteurs. Conditions de résonance : flèche = énergie d'excitation, les SWNt en résonance sont les tubes interceptés par l'énergie d'excitation symbolisés par les rectangles.

V. Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique (AFM) est un outil d'imagerie de surface original qui fonctionne sans lentille ni faisceau électronique. Le principe utilisé est celui d'une pointe extrêmement fine que l'on approche de la surface de l'échantillon à des distances si faibles (de l'ordre de l'angström) que l'on peut mesurer les interactions entre les atomes de la surface et ceux de la pointe. Un levier solidaire de la pointe permet d'amplifier les variations locales de forces et ainsi de faire une cartographie de celles-ci. Cette cartographie de forces est intimement liée à la topographie de l'échantillon. Cette microscopie permet donc d'obtenir une image en trois dimensions et le profil à haute résolution de la surface d'un échantillon.

La microscopie en champ proche permet d'étudier tout type de matériau, à l'air mais aussi sous vide (voire ultra vide), sur des zones allant du nanomètre à plusieurs dizaines de micromètres.

5.1 Les forces mises en jeu

Dans un premier temps, lorsque la pointe s'approche de la surface, les forces d'attractions augmentent. Ensuite, si la pointe continue de se rapprocher les forces répulsives deviennent majoritaires.

La Figure 19 rapporte la variation des forces d'interaction entre la pointe et la surface avec la distance les séparant. Cette variation suit un potentiel de type Lennard-Jones.

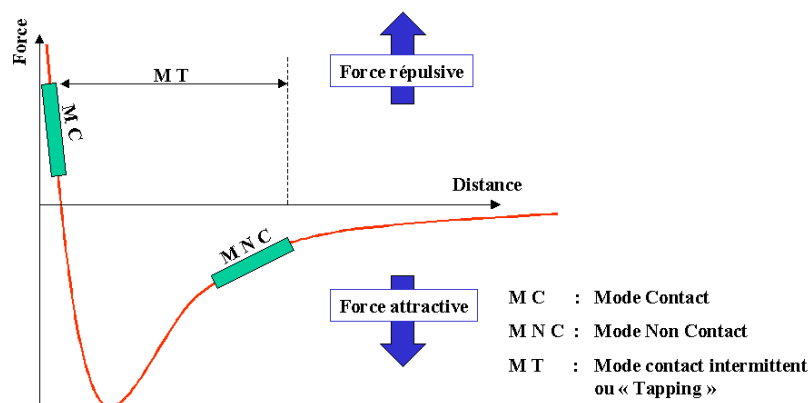


Figure 19 : Variation des forces d'interaction pointe-surface avec la distance. Domaines d'interactions des modes de fonctionnement.

A partir de cette évolution, trois modes principaux de fonctionnement d'un AFM sont accessibles, il s'agit : du *mode contact* (MC), du *mode non-contact* (MNC) et du *mode contact intermittent* (MT) (également appelé « *Tapping* »). Nous détaillerons ces modes plus loin.

5.2 Instrumentations

Le système d'amplification est un levier sur lequel est fixée la pointe. L'ensemble est assimilable à un oscillateur. Le levier, de forme variable, est assimilable à un ressort de raideur connue (entre 0.01 et 50 N/m), en mesurant la déflexion de ce ressort à l'aide d'un faisceau laser qui se refléchi sur la tête du levier, on peut remonter aux forces s'exerçant sur celui-ci. La Figure 20 présente un levier en nitrure de silicium Si_3N_4 sur lequel est fixée une pointe (également en Si_3N_4).

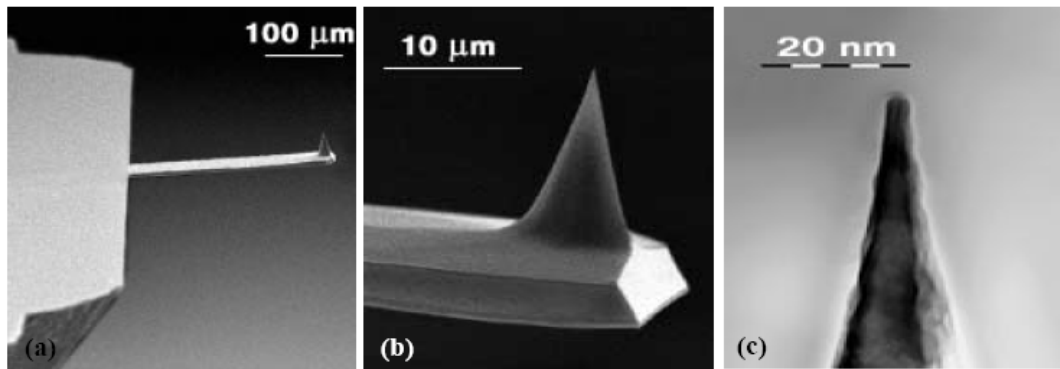


Figure 20 : Observations au MEB d'un levier utilisé en mode vibrant (a), de la pointe (b), de l'extrémité de la pointe (c).

Le rayon de courbure de l'extrémité de la pointe doit être le plus petit possible, généralement compris entre 5 et 50 nm.

Lors du balayage, la déflexion du levier est détectée par un système optique composé d'une diode laser, d'un miroir et d'une cellule photoélectrique (figure 3). La cellule photodétectrice est constituée de quatre diodes qui reçoivent le faisceau laser dévié par le levier défléchi. Selon les déflexions du levier les éclairissements de chaque photodiode changent. Ces éclairissements sont convertis en tensions puis en unités de longueur. Les différences d'éclairissement nous renseignent sur la position de la pointe à chaque instant. Une topographie des surfaces peut ainsi être obtenue.

Les déplacements de l'échantillon par rapport à la pointe sont réalisés par des céramiques piézoélectriques qui assurent les mouvements en X, Y et Z.

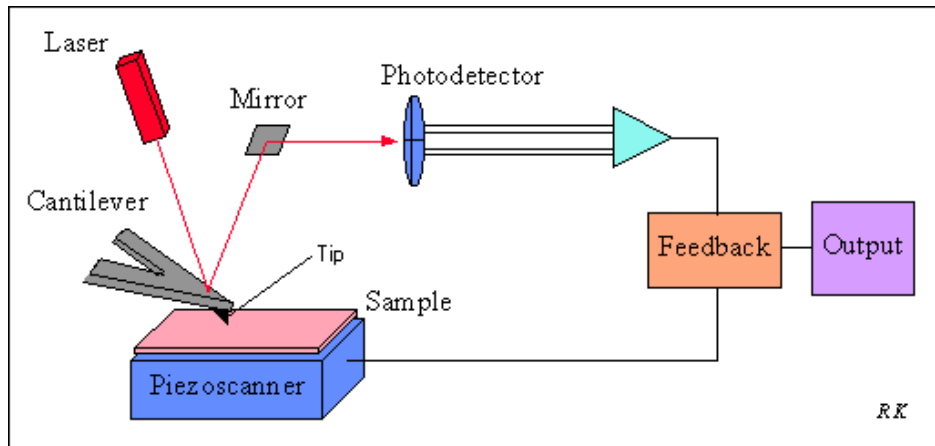


Figure 21 : Schéma de principe du système de détection de la déflexion du levier.

5.3 Les principaux modes de fonctionnement :

5.3.1 Le Mode Contact

Le mode contact fonctionne selon le principe qui a été présenté précédemment, les interactions entre nuages électroniques des atomes situés en surface de l'échantillon et sur la pointe de l'AFM sont à l'origine de **forces répulsives**. Ces forces sont très sensibles aux variations de distances.

Dans ce mode de fonctionnement différents modes peuvent être utilisés : « Mode à déflexion constante ». On mesure des variations en Z de la céramique lors du balayage en (X,Y) pour maintenir la déflexion du levier constante. La pointe suit donc une isoforce. Les images obtenues nous renseignent donc sur la **topographie des surfaces** (3 dimensions).

5.3.2 Mode frottements

Il est possible de balayer la surface de l'échantillon perpendiculairement à l'axe du levier. Le levier subit alors, en plus de sa déflexion « normale », une torsion due aux **forces de frottements** ce qui déplace le faisceau laser sur les photodiodes dans le plan horizontal. Ce mode est utilisé pour obtenir la résolution atomique. Dans ce mode, les informations de frottement et de topographie sont intimement couplées.

5.3.3 Le Mode Vibrant :

L'importance des forces mises en jeu en mode contact rend difficile l'utilisation sur des surfaces de matériaux mous. C'est en particulier le cas avec

des matériaux organiques dont les surfaces pourraient être déformées par la pointe. On peut éviter de tels effets en travaillant dans le mode vibrant.

Dans ce mode, un bimorphe piézoélectrique soumet le levier à des oscillations à sa fréquence de résonance (quelques dizaines à quelques centaines de kHz, selon la forme géométrique de la pointe). La pointe ne touche pas la surface mais elle l'effleure à quelques dizaines d'angström, les forces de répulsion sont donc plus faibles que dans le cas du mode contact (*cf.* Figure 22). Lors de l'approche de la pointe vers la surface, les forces de VdW modifient la réponse en fréquence et en amplitude du levier. Suivant le mode de détection, on mesure soit la modification d'amplitude à fréquence donnée (modulation d'amplitude) soit la modification de fréquence à amplitude donnée (modulation de fréquence). Par exemple, l'asservissement de l'amplitude du levier permet de suivre le relief de la surface et ainsi d'avoir accès à la topographie de l'échantillon.

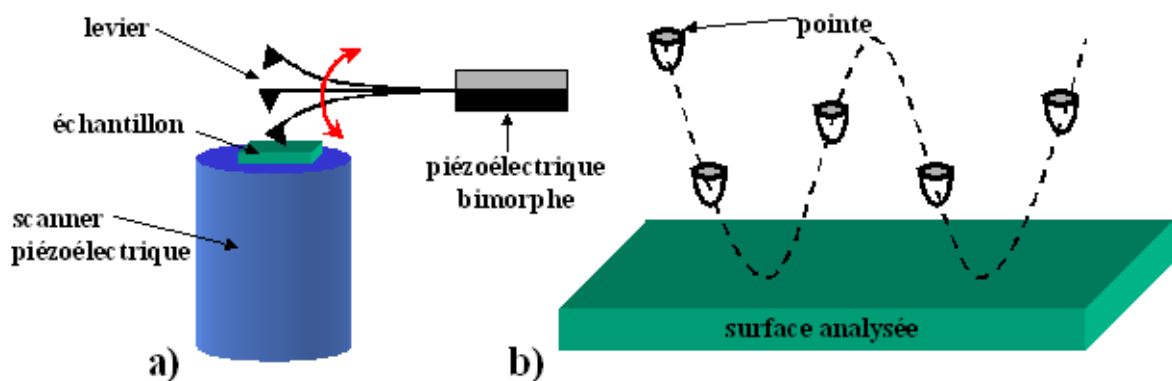


Figure 22 : Schéma de fonctionnement du mode vibrant.

Si la pointe oscille suffisamment « loin » de la surface, sans l'effleurer, le problème peut être décrit de manière linéaire pour l'oscillateur équivalent. C'est le mode non contact.

Près de la surface, le gradient des forces est trop important, le problème ne peut plus être décrit de manière linéaire. C'est le mode contact intermittent ou mode tapping.

En mode contact intermittent, la mesure de la fréquence de résonance est caractéristique du gradient des forces. Ce mode permet d'identifier des couches nature différentes. Pour cela on observe la variation de phase de l'oscillateur.

Lorsque la pointe vient effleurer la surface, les forces d'interaction induisent un décalage de phase entre la réponse du levier et le signal d'excitation (Figure

23). Le retard de phase mesuré est dû aux différences de propriétés viscoélastiques des couches de l'échantillon.

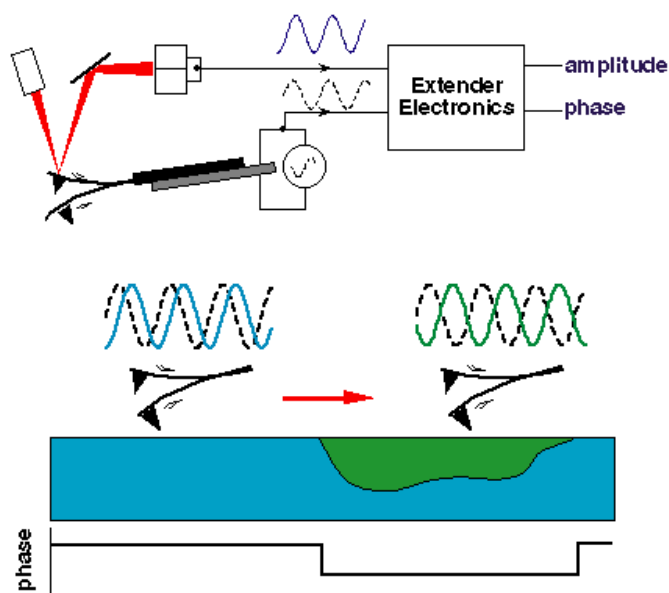


Figure 23 : Principe de fonctionnement du mode vibrant en détection phase.

L'image topographique et l'image de détection de phase peuvent être acquises simultanément, ce qui permet d'obtenir à la fois la topographie et les propriétés physiques de la couche étudiée.

Mode de fonctionnement	Informations & Avantages
<i>Mode Contact</i>	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Topographie ✓ Forces d'interaction Pointe/Surface ✓ Tribologie
<i>Mode « Tapping »</i>	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Pas de détérioration des surfaces ✓ Topographie ✓ Propriétés Physiques des surfaces

VI. Microscopies électronique à balayage et en transmission

6.1 Microscope électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage couplé avec un système de microanalyse par dispersion d'énergie (MEB/EDS) est un outil d'investigation fréquemment utilisé lors d'études ou d'expertises de matériaux. Il permet de fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide. Néanmoins, il n'intervient qu'en tant que complément d'investigation puissant dans une chaîne de moyens de caractérisation souvent beaucoup plus simples.

Le principe du microscope électronique à balayage est de balayer la surface d'un échantillon à l'aide d'une sonde électronique. Son fonctionnement se base sur l'utilisation du canon thermoélectronique : un faisceau d'électrons est produit par le chauffage sous vide d'un filament de tungstène ou d'une cathode d'hexaborure de lanthane (LaB_6). Il est attiré par une anode et accéléré par une tension d'accélération modulable pour venir, après avoir traversé des lentilles électromagnétiques et des bobines défectrices, percuter la surface de l'échantillon en le balayant suivant 2 axes perpendiculaires. Au contact avec le faisceau incident, l'échantillon réémet un certain nombre de signaux d'énergies différentes.

Dans le cas du microscope électronique à balayage seul, les signaux récupérés sont composés (Figure 24) :

- d'électrons dits "secondaires" de faible énergie (inférieure à 50 électrons-volts) provenant de couches peu profondes de l'échantillon (environ une dizaine de nanomètres). Les électrons secondaires fournissent des renseignements sur la topographie ;

- d'électrons dits "rétrodiffusés" d'énergie cinétique élevée (supérieure à 50 électrons- volts) issus d'une profondeur d'émission de l'ordre de 10 à 100 nanomètres. Les électrons rétrodiffusés fournissent des renseignements sur la composition chimique de l'échantillon et des images en contraste de numéro atomique.

- Parmi les autres signaux réémis de couches plus ou moins profondes de l'échantillon, on peut citer : i) les électrons Auger donnant des renseignements sur les premières couches atomiques de la surface ; ii) les photons X qui donnent la

composition élémentaire de l'échantillon au point d'impact avec le faisceau et qui proviennent d'une profondeur de plusieurs microns ; ii) les paires électrons-trous ; iv) la cathodoluminescence.

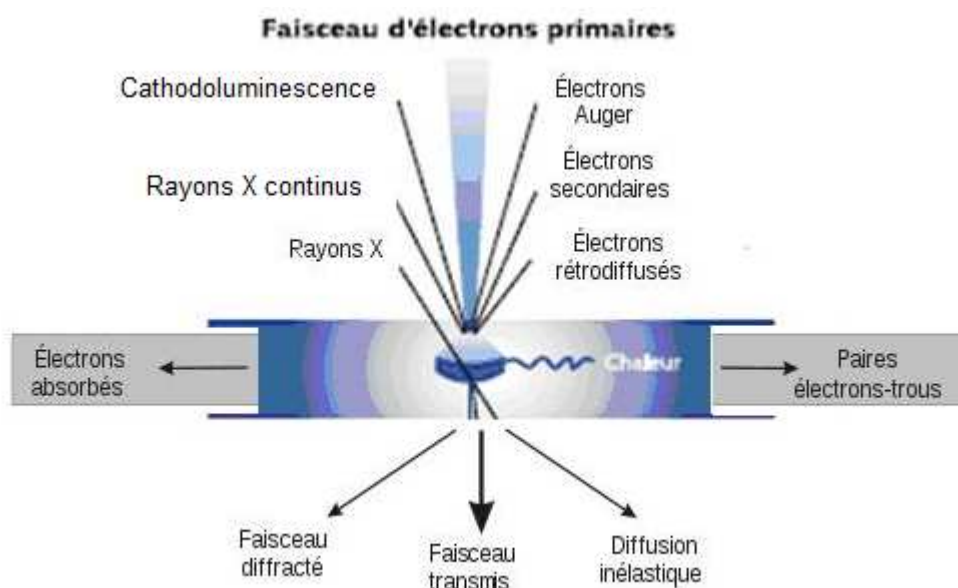


Figure 24 : Schéma des interactions entre le faisceau électronique incident et l'échantillon.

Comme nos échantillons de carbones fluorés sont peu conducteurs voire isolants, des électrons s'accumulent lors de l'observation sur la surface et ne sont pas évacués ; cela provoque une surbrillance qui gêne l'observation (On dit alors que l'échantillon charge). Nous avons travaillé avec un vide partiel, de quelques Pa à quelques milliers de Pa⁻ (contre 10⁻³ à 10⁻⁴ Pa en conditions habituelles), avec une intensité de faisceau moins forte. Les électrons accumulés sur l'échantillon sont neutralisés par les charges positives de gaz (azote principalement) engendrés par le faisceau incident. L'observation est alors possible par le détecteur d'électrons rétrodiffusés qui reste fonctionnel dans ce mode de pression contrôlée, contrairement au détecteur d'électrons secondaires.

Les images présentées dans ce manuscrit ont été obtenues grâce à un MEB Cambridge Scan 360 SEM, fonctionnant entre 1 et 5 kV, accessible au Centre d'Appui et de Stimulation de l'Industrie par les Moyens de l'Innovation et de la Recherche (CASIMIR) à Aubière.

6.2 Microscope électronique en transmission

En transmission, le faisceau électronique traverse l'échantillon interagit avec les atomes constituant ce dernier, et produit différentes sortes de rayonnement

(Figure X commune aux MEB et MET). Les observations portent essentiellement sur le faisceau transmis, mais l'analyse des rayonnements X émis apportent des mesures complémentaires sur la composition de l'échantillon. D'une manière plus marginale, il est aussi possible d'étudier les rayonnements émis de type électron secondaire, rétrodiffusé, Auger, ou encore cathodoluminescence.

Le principe du microscope électronique en transmission peut être compris à partir de celui d'un microscope photonique classique : une gerbe d'électrons est condensée sur une partie d'échantillon (de l'ordre de quelques nanomètres au dixième de millimètre). Une lentille magnétique permet de former une image de l'objet avec les électrons qui interagissent fortement avec la matière traversée. L'échantillon doit être très mince, de 10 à 100 nm. Les électrons sont repris par un jeu de lentilles formant une image agrandie de l'objet.

L'amélioration des performances par rapport à un microscope optique s'explique par la très faible longueur de l'onde associée à l'électron accéléré : elle est de l'ordre de 1 picomètre (10^{-12} m) contre 500 à 800 nm pour les photons de la lumière visible.

Un faisceau d'électrons, extraits d'un filament (tungsten ou, pour une meilleure cohérence, LaB_6) par chauffage (ou effet de champ) et accélérés par une forte tension (de l'ordre de 50.000 à 3.000.000 V) au niveau du canon, est focalisé par des champs magnétiques de l'ordre du tesla. Les électrons du faisceau peuvent être traités soit comme des particules, soit comme des ondes. La physique de la formation de l'image est alors analogue à celle de l'optique photonique. En première approximation, avec l'outil simple qu'est l'optique géométrique, la formation de l'image en microscopie électronique à transmission peut être décrite.

Pour la formation d'une image on réduit souvent l'étude du système optique à la lentille la plus proche de l'échantillon, ou lentille objectif (distance focale de l'ordre du millimètre ou moins) (Figure 25). En effet, c'est elle qui assure le premier grandissement, et c'est donc elle qui va déterminer la qualité (essentiellement : la résolution) des images. Sur le schéma de la Figure 25 sont tracés, partant de trois points de l'échantillon, des rayons se propageant selon trois directions différentes.

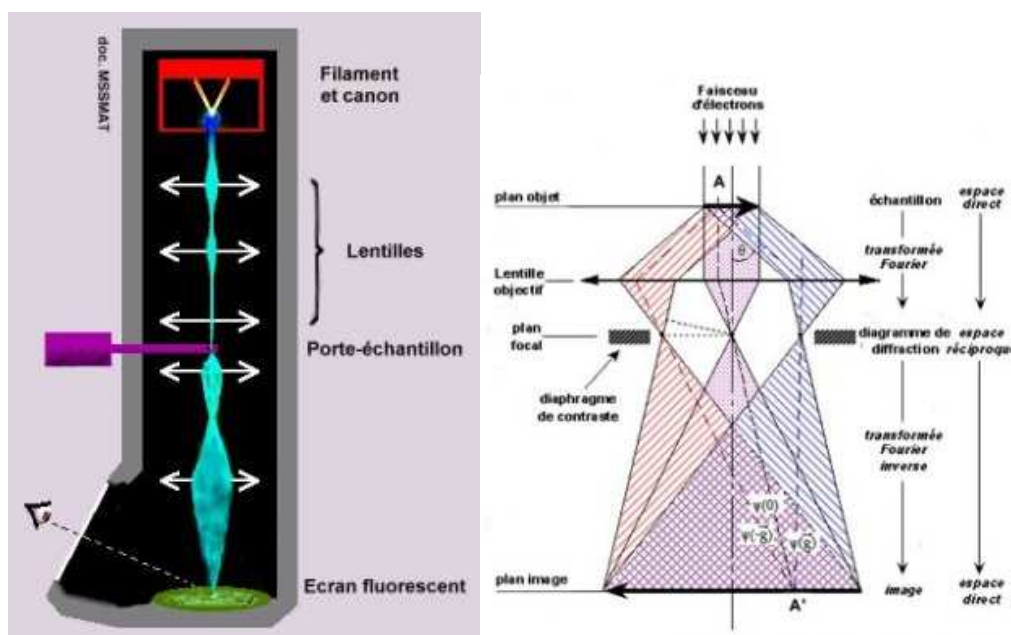


Figure 25 : Principe de formation de l'image en MET et schéma des rayons dans le faisceau électronique.

Par définition du plan focal de la lentille, les rayons s'y rassemblent en fonction de leur direction de propagation initiale. Ils forment alors une figure de diffraction, caractéristique des propriétés géométriques du matériau, notamment de sa périodicité.

À partir du plan focal, la propagation des rayons les recombine en fonction de leur origine géométrique au niveau de l'objet, et l'image se forme alors dans un plan dont la position est déterminée par l'optique géométrique, en fonction du grandissement. Ce dernier est généralement fixe pour la lentille objectif (environ $\times 50$), les lentilles inférieures permettant d'imager :

- soit le plan *image* de la lentille objectif pour le *mode image* ; Le faisceau électronique interagit avec l'échantillon suivant l'épaisseur, la densité ou la nature chimique de celui-ci, ce qui conduit à la formation d'une image contrastée dans le plan image. En plaçant le détecteur dans le plan image, on peut observer une image par transparence de la zone observée.

- soit le plan *focal image* de la lentille objectif pour le *mode diffraction*. Ce mode utilise le comportement ondulatoire des électrons. Lorsque le faisceau traverse un échantillon cristallin, il donne lieu au phénomène de diffraction. Le faisceau est diffracté en plusieurs petits faisceaux, et ceux-ci se recombinaient pour former l'image, grâce aux lentilles magnétiques.

La Microscopie électronique en transmission a été réalisée à l'Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse (en collaboration avec Dimitri Ivanov) avec un modèle Philips CM 200. La résolution du microscope est d'environ 0.3nm

Référence :

1 « La RMN. Concepts, méthodes et applications », 2ème édition, Emmanuelle Canet Soulas , Jean-Claude Boubel , Daniel Canet **2002**, Dunod, Collection, Universciences

2 http://www.ac-nancy-metz.fr/enseign/physique/CHIM/Jumber/SPECTRO_RMN/Resonance_magn%E9tique_nucl%E9aire.htm

3 http://www.unice.fr/cdiec/cours/rmn_web/rmn_theorie/c_theorie.htm

4 <http://jerome.giraudet.free.fr/recherchermn.htm>

5 H.M. Rietveld, “A profile refinement method for nuclear and magnetic structures” *J. Appl. Cryst.* **1969**, 2, 65-71.

Annexe 3 : la fluoration du polyparaphénylène

Direct fluorination of various poly(*p*-phenylene): Effects of the polymer synthesis and thermal post-treatment

Wei Zhang, Marc Dubois*, Katia Guérin, André Hamwi

Laboratoire des Matériaux Inorganiques, UMR CNRS-6002, Université Blaise Pascal Clermont-Ferrand, 63177 Aubière, France

Received 23 February 2007; received in revised form 27 April 2007; accepted 2 May 2007

Available online 7 May 2007

Abstract

In order to complete a preliminary work about the direct fluorination of poly(*p*-phenylene) (PPP), the main parameters of the process were investigated. The molecular (chain length and crystallinity) and morphological effects (B.E.T. surface, granulometry) were studied. So, two new starting samples were studied in addition to PPP synthesized by the Kovacic's method (i) a commercial PPP (Polysciences) and (ii) a pyrolyzed PPP, which is similar to an amorphous hydrogenated carbon. Moreover, an annealed PPP (Kovacic's synthesis and post-treatment at 400 °C for 36 h) was compared to the as-synthesized polymer. The reactions with F₂ gas differ significantly in accordance with the synthesis way and the post-treatment (annealing or pyrolysis). Investigations about the direct fluorination of PPPs were carried out for a better understanding of their behavior with respect to molecular fluorine. An extensive characterization was performed by complementary techniques (¹⁹F and ¹³C NMR, FT-IR, and EPR). The fluorine content in the fluorinated PPPs is evaluated by these methods and a reaction mechanism is proposed.

© 2007 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Fluorinated polymer; Poly(*p*-phenylene); Fluorination

1. Introduction

Fluorinated polymers exhibit many desirable physicochemical properties, such as high thermal and chemical stabilities, hydrophobicity, optical transmittance, *i.e.* transparency in visible and UV, good friction coefficient, gas separation properties, low surface energy when compared to their non-fluorinated analogs and wettability [1–3]. So, their application range is large, including the uses as electrolyte membrane in fuel cell system, as membrane for gas separation, as membrane and separation for chloro alkali cell and batteries, as coatings and containers for handling aggressive products due to their exceptional thermal stability, chemical resistance and dielectric properties, as catalyst support for use under severe reaction conditions due to the improvement in thermal stability and hydrophobicity [4].

Two distinct ways of synthesis can be used: (i) polymerization of fluorine containing monomers (*e.g.* tetrafluoroethylene to obtain polytetrafluoroethylene) as for many commercial fluoropolymers; (ii) incorporation of fluorine atoms into a non-fluorinated parent polymer. The first method requires the availability of reactive fluorinated monomers, excluding in some cases, this way. Fluorination becomes thus a good alternative way to modify the polymer and to form new fluorinated materials with tuneable properties as a function of the fluorine content. So, the high reactivity of fluorine can be favourably used to modify and/or to protect the surface of the commercial polymers [1,2]. The fluorination process can be limited to the surface using low treatment duration, low fluorine partial pressure, low fluorination temperature or by the use of fluorinating agents. But, to our opinion, for the complete understanding of the process, fluorination must be extended toward the grain core. This is the choice that we did in the case of poly(*p*-phenylene) by the use of pure fluorine gas.

In relation to their applications, direct fluorination of polymers was successfully used to reduce the refractive index [5],

* Corresponding author. Tel.: +33 4 73 40 71 05; fax: +33 4 73 40 71 08.
E-mail address: marc.dubois@univ-bpclermont.fr (M. Dubois).

the friction coefficient [6], to improve their optical transparency and their hydrophobicity to render the surface impermeable to the hydrocarbon fuels [1], and to modify wettability [7]. Many commercial polymers were fluorinated by this way: polyethylene, polypropylene, polystyrene, sulfonated polystyrene, poly(ethylene terephthalate), polyamide and so on [7–9].

The goal of the present work is to study fluorination of a linear π -electron conjugated system since the electronic properties of such systems have a great interest. A conjugated polymer, poly(*p*-phenylene) abbreviated as PPP, was then used as starting material for fluorination. It consists of phenyl rings linked exclusively in *para* position. This polymer exhibits good chemical and thermal stabilities, up to 500 °C, due to π -delocalization along the polymer chain.

In addition to our preliminary study of the fluorination of Kovacic PPP, in which the reactivity of the polymer with fluorine gas was discussed [6], this paper focuses on the parameters involved in the fluorination mechanism. The molecular (chain length and crystallinity) and morphological effects (B.E.T. surface, granulometry) were investigated.

For this goal, three different kinds of poly(*p*-phenylene) were fluorinated. Amongst the various synthesis of PPP, chemical [10–14] or electrochemical [15], the chemical Kovacic's method [13,14] was chosen to prepare a polymer with longer chain than the other synthesis [14] for which the main characteristics can be evaluated (crystallinity, chain length, surface area). In addition, a commercial PPP produced by Polysciences, as well as the product of the partial pyrolysis of this one, has been also investigated. The comparison of the reactivities of the polymers resulting from three different preparation modes allows the effect of fluorination on the characteristics of each product such as the granulometry, the chain length, the various H/C molar ratios resulting from a thermal treatment (annealing or pyrolysis), and the presence of oligomers to be determined.

The materials obtained were characterized by various techniques such as Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy and high resolution solid state Nuclear Magnetic Resonance (NMR) (^{19}F , ^{13}C) which are adapted to determine the nature of the C–F bonding and the fluorinated groups (CF, CF₂, CF₃...). Electron Paramagnetic Resonance (EPR) allows investigating the connection defects which are created during fluorination. X-ray diffraction (XRD), specific surface measurement (B.E.T.), Laser Granulometry and Scanning Electron Microscopy (SEM) supplement this characterization. Moreover, a careful investigation of the starting material by these methods is necessary to understand the fluorination mechanism.

2. Experimental

2.1. Synthesis and fluorination

The most current PPP synthesis is that initiated by Kovacic [13,14] which consists in polymerization of benzene in the presence of a catalyst, aluminum chloride (AlCl₃), and an

oxidant, cuprous chloride (CuCl₂). The obtained powder exhibits a brown color; it is denoted as PPP_K. Its chemical composition is C₆H_{3.85}, *i.e.* 92.2% (weight/weight) of C, 4.9% of H, a low amount of catalytic residues is also present (~1.1% Cl, 0.4% Al, 0.1% Cu). The chemical composition of C₆H_{3.85} instead of the theoretical C₆H₄ is explained by the presence, in low amounts, of other connection modes than *para* along the chains, of cross-linking, and of residual chlorine at the chain endings [14,16].

The sample was annealed under dynamic vacuum at 400 °C for 36 h in order to improve both the crystallinity and the chain length. Other parameters change during this process and will be discussed later. The annealed polymer is called PPP_K-T400. The chemical composition slightly changes after annealing: C₆H_{3.81}. PPP provided by Polysciences exhibits yellow colour. It is denoted as PPP_P with a chemical composition of C₆H_{2.88}. Because it contains phenylene oligomers [17], a treatment at 250 °C for 12 h under vacuum was applied to remove most of these species (denoted as PPP_P-T250). All the samples are synthesized as insoluble powders.

Fluorination was carried out under a pure fluorine gas flow (14 ml/min) at room temperature; the fluorine pressure is equal to the ambient pressure. Fluorine gas (Solvay FLUOR GmbH) contains traces of oxygen. So, the formation of C=O containing groups (*e.g.* –C(=O)F) in the fluorinated PPP did not occur. Each sample (about 0.1 g) was placed in a Monel boat. The chemical compositions are given in Table 1 as a function of the fluorination duration (0.33, 1, 2, 14 and 24 h); these values were obtained by weight uptake assuming that the linking of one fluorine atom results in an increase of 18 g per mol when x in C₆F _{x} is lower than 4 (substitution of hydrogen by fluorine) and of 19 g per mol for $x > 4$ (fluorine addition). These data display the fluorination level rather than the chemical composition, which must be given as C₆F _{x} H _{y} . This parameter was chosen to compare the samples which exhibit various hydrogen contents in the virgin state.

2.2. Physicochemical characterization

NMR experiments were performed with Bruker Avance spectrometer, with working frequencies for ^{13}C and ^{19}F of 73.4 and 282.2 MHz, respectively. A Magic Angle Spinning probe (Bruker) operating with a 4 mm rotor was used. For MAS spectra, a simple sequence (τ -acquisition) was performed with a single $\pi/2$ pulse length of 4 and 3.5 μs for ^{19}F and ^{13}C , respectively. ^{13}C chemical shifts were externally referenced to tetramethylsilane (TMS). ^{19}F chemical shifts were referenced with respect to CFCl₃.

Table 1
Fluorination level, *i.e.* x in C₆F _{x} for various fluorination duration

Starting polymer	Fluorination duration (h)				
	0.33	1	2	14	24
PPP _K	C ₆ F _{7.3}	C ₆ F _{7.7}	C ₆ F _{8.4}	C ₆ F _{7.8}	–
PPP _P	C ₆ F _{2.4}	C ₆ F _{3.1}	C ₆ F _{7.4}	C ₆ F _{7.8}	–
PPP _P -T250		C ₆ F _{0.4}	C ₆ F _{1.5}	C ₆ F _{4.2}	C ₆ F _{5.2}

EPR spectra were performed with a Bruker EMX digital X band ($\nu = 9.653$ GHz) spectrometer. Diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) was used as the calibration reference to determine both the resonance frequency and the densities of spin carriers.

Powder X-ray Diffraction (XRD) measurements were carried out using a Siemens D501 diffractometer working with a $\text{Cu}(\text{K}\alpha)$ radiation. Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy was performed using spectrometer THERMO NICOLET 5700; the spectra were recorded by transmission in a dry air atmosphere between 400 and 4000 cm^{-1} with 64 spectral accumulations.

Thermogravimetric analysis (TGA) was carried out with about 20 mg of product under a dry argon atmosphere. A heating rate of $2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ was used.

The textural characterization of the samples was performed on a Quantachrome Autosorb gas sorption system. The instrument permits a volumetric determination of the isotherms by a discontinuous static method at 77.4 K. The adsorptive gas was nitrogen with a purity of 99.999%. The surface area was obtained to the N_2 isotherm. The cross-sectional area of the adsorbate was taken to be 0.162 nm^2 for specific surface area (SSA) calculation purposes. Prior to N_2 sorption, all samples were degassed at $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 12 h under reduced pressure. The masses of the degassed samples were used in order to estimate the SSA which was determined by applying the B.E.T. method and taking at least 5 points in the $0.05 < P/P_0 < 0.3$ relative pressure range.

The microstructural characteristics were checked by Scanning Electron Microscopy (SEM) on a Cambridge Scan 360 operated at 10 kV as well as by Laser Granulometry (Mastersizer, from Malvern Instruments). For these light scattering experiments, the samples were dispersed in water with ultrasounds. A polydisperse model was used for calculations and the residual was ensured to be less than 1% for all measurements.

Particle-size distributions in the size range $0.04\text{--}900\text{ }\mu\text{m}$ were calculated from the diffraction data using the Fraunhofer model. Several statistical parameters were derived from the primary data, including average diameter and diameter distribution limits, which are defined as $D(v,0.1)$ (10th volumic percentile of the distribution) and $D(v,0.9)$ (90th percentile of the distribution).

3. Results

3.1. Fluorination level evolution and thermal stability

As expected, for the shorter fluorination durations, the higher the fluorination time is, the higher the fluorine level is (Fig. 1 and Table 1). After 20 min, fluorination of PPP_K results in a fluorination level of $\text{C}_6\text{F}_{7.3}$, meaning that the reactivity of this polymer is extremely high. At similar fluorination duration, the fluorine content varies for the various kinds of polymers. Such high fluorine contents, higher than the number of hydrogen atoms before the reaction, indicate a breaking of the aromatic character and a change of the carbon hybridization from sp^2 to sp^3 . The reactivity with respect to fluorine

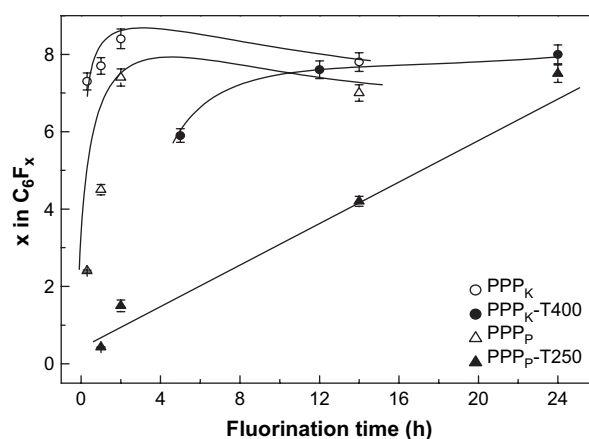


Fig. 1. Fluorination level as a function of the fluorination durations. Data concerning $\text{PPPK}_\text{K-T400}$ [6] are added for comparison.

is higher for PPPK_K and PPPP_P compared to $\text{PPPP}_\text{P-T250}$. More surprisingly, the mass uptake shows that the fluorination level decreases for both PPPK_K and PPPP_P when the fluorination time exceeds 12 h. This phenomenon can be explained by the fact that a prolonged fluorination is able to break the phenyl rings and then to form volatile alkyl fluorides such as CF_4 , C_2F_6 ,...; this decreases the total carbon mass and results in an underestimated value of x in C_6F_x .

Regarding the fluorine levels, the following classification can be established for the reactivity with F_2 gas: PPPK_K strongly reacts; PPPP_P is slightly less reactive whereas $\text{PPPP}_\text{P-T250}$ thermally treated requires more time to reach high fluorine content. So, the fluorine content of $\text{PPPP}_\text{P-T250}$ is still lower than that for the other polymers even for 24 h fluorination. In the following part, these differences will be explained by comparing the physicochemical properties of the various starting materials.

In order to check the chemical stability of the fluorinated samples, TGA was carried out (Fig. 2 and Table 2). As exemplified by PPPK_K fluorinated for 0.33 h (Fig. 2b), a weight loss occurs during three temperature ranges, denoted as I, II and III. The first process (about 7–8%) is related to the desorption of moisture and/or HF molecules from the powder surface. During the second step, a good accordance is found between the theoretical weight losses, which are calculated assuming a total removal of the fluorine atoms starting from the C_6F_x chemical composition, and the experimental value (Table 2). This suggests that the main process during part II consists in a massive de-fluorination of the samples. The de-fluorination temperatures are extracted from the derivative TGA curve and reported in Table 2. It must be noted that, in accordance with its high chemical stability, the pristine PPPK_K exhibits only 17% weight loss, occurring mainly in the $400\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$ range. The amorphous carbons, which are formed by this de-fluorination, and/or residual non-fluorinated polymer are decomposed in the third step, resulting in a quasi-total disappearance of the sample (except $\text{PPPP}_\text{P-T250}$ and PPPP_P fluorinated for 2 and 0.33 h, respectively, the fluorine content being lower than that for the other samples).

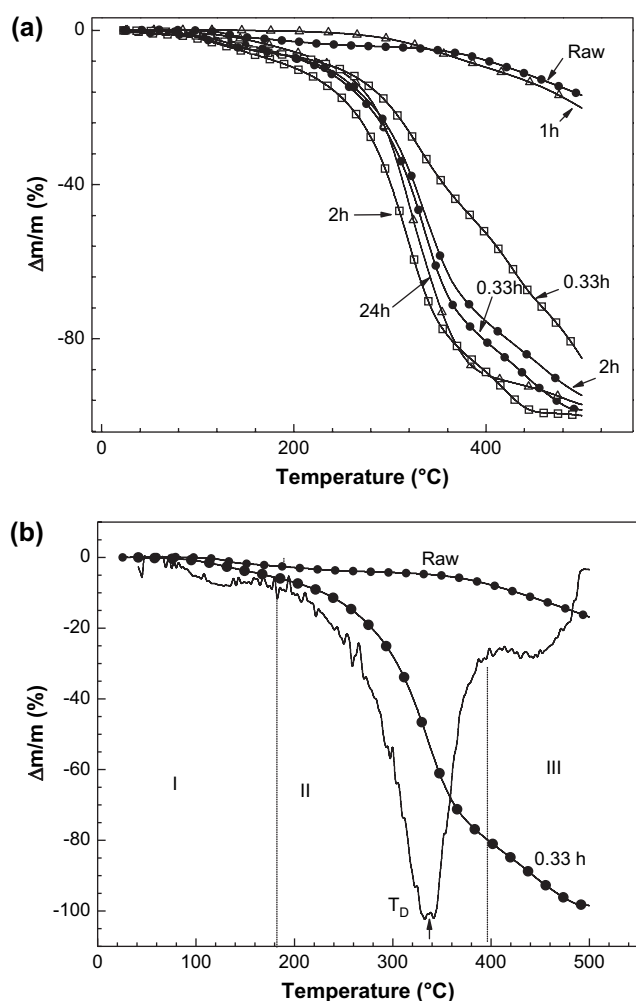


Fig. 2. TGA curves of various fluorinated samples; (●) PPP_K, (□) PPP_P and (△) PPP_P-T250 (a) and TGA and derivative curves of raw Kovacic PPP raw and fluorinated for 0.33 h (b). The decomposition temperatures T_D are reported in Table 2.

3.2. Physicochemical characterizations

First, it must be noted that, whatever the synthesis and the thermal treatment, the crystallinity of the polymer (about 30%) disappeared for the lower fluorination duration as revealed by X-ray diffraction (not shown here).

3.2.1. FT-IR spectroscopy

Fig. 3 shows the FT-IR spectra of the original and fluorinated PPP_K. After 20 min of fluorination at room temperature, a disappearance of the vibration modes of PPP is noted in the range 698–860 cm^{-1} ; these lines are characteristic of the C–C or C–H vibration modes of mono- or parasubstituted phenyl rings (Table 3) [14]. This is accompanied by the simultaneous appearance of a strong band at 1200 cm^{-1} , assigned to covalent C–F bonds, and confirms the conversion of the C–H bonds into C–F ones. The broadness of the line at 1200 cm^{-1} results from a superimposition of several contributions: CF₃, CF₂, CHF, and CF.

As indicated by the chemical compositions (Table 1), FT-IR spectroscopy reveals that the connection modes of the phenyl groups differ in these two polymers (Fig. 3). The most intense modes in the range 650–1000 cm^{-1} are the C–C vibrations between the phenyl rings and the monosubstituted phenyls. PPP_P exhibits a weak para line and a strong intensity of the monosubstituted phenyls (698 and 764 cm^{-1}). Moreover, the para C–C vibration for PPP shifts toward the low wave numbers when the number of phenyl groups forming the chain increases revealing the presence of oligomers. This occurs for Polysciences PPP; the number of vibration bands also reveals the presence of oligomeric species, as reported in the literature [17]. Moreover, as in the case of the PPP_K, a similar process occurs with the appearance of the broad band at 1200 cm^{-1} related to the covalent C–F bond formation after fluorination. Contrary to the PPP_K, the intensity of this peak gradually grows with the fluorination duration in accordance with the evolution of the fluorination level. Less quickly for PPP_P than for PPP_K, the fluorine level increases as a function of the duration. In addition, this progressiveness of the fluorination in the case of the Polysciences PPP is also in accordance with the intensity of the vibration bands of the virgin polymer: a progressive decrease in the intensities of these bands is noticed. Two hours of fluorination are necessary for the total disappearance of these modes; the chemical formula of this compound is C₆F_{7.4}, such a fluorination level was obtained after 20 min for PPP_K.

The band at 850 and 980 cm^{-1} , which is assigned to CF₃ groups according to the works of Legeay et al. [18] and Lunkwitz et al. [19], indicates the breaking of some phenyl rings and then the formation of fluorinated side chains (e.g. CF₂–CF₃).

Table 2
TGA data of various fluorinated PPPs

Sample	Fluorination time (h)	Composition	Decomposition temperature T_D^a (°C)	Weight loss in range II	Weight loss at 500 °C (%)
PPP _K	0.33	C ₆ F _{7.3}	337	66% (th. ^b), 71% (392 °C)	98
	2	C ₆ F _{8.4}	330	69% (th.), 69% (403 °C)	95
PPP _P	0.33	C ₆ F _{2.4}	330	39% (th.), 38% (372 °C)	85
	2	C ₆ F _{7.4}	316	66% (th.), 75% (381 °C)	99
PPP _P -T250	2	C ₆ F _{0.4}	333	10% (th.), 6% (354 °C)	20
	24	C ₆ F _{5.2}	316	58% (th.), 85% (418 °C)	97

^a Extracted from derivative TGA curve.

^b Theoretical weight loss considering that the fluorine atoms are totally removed.

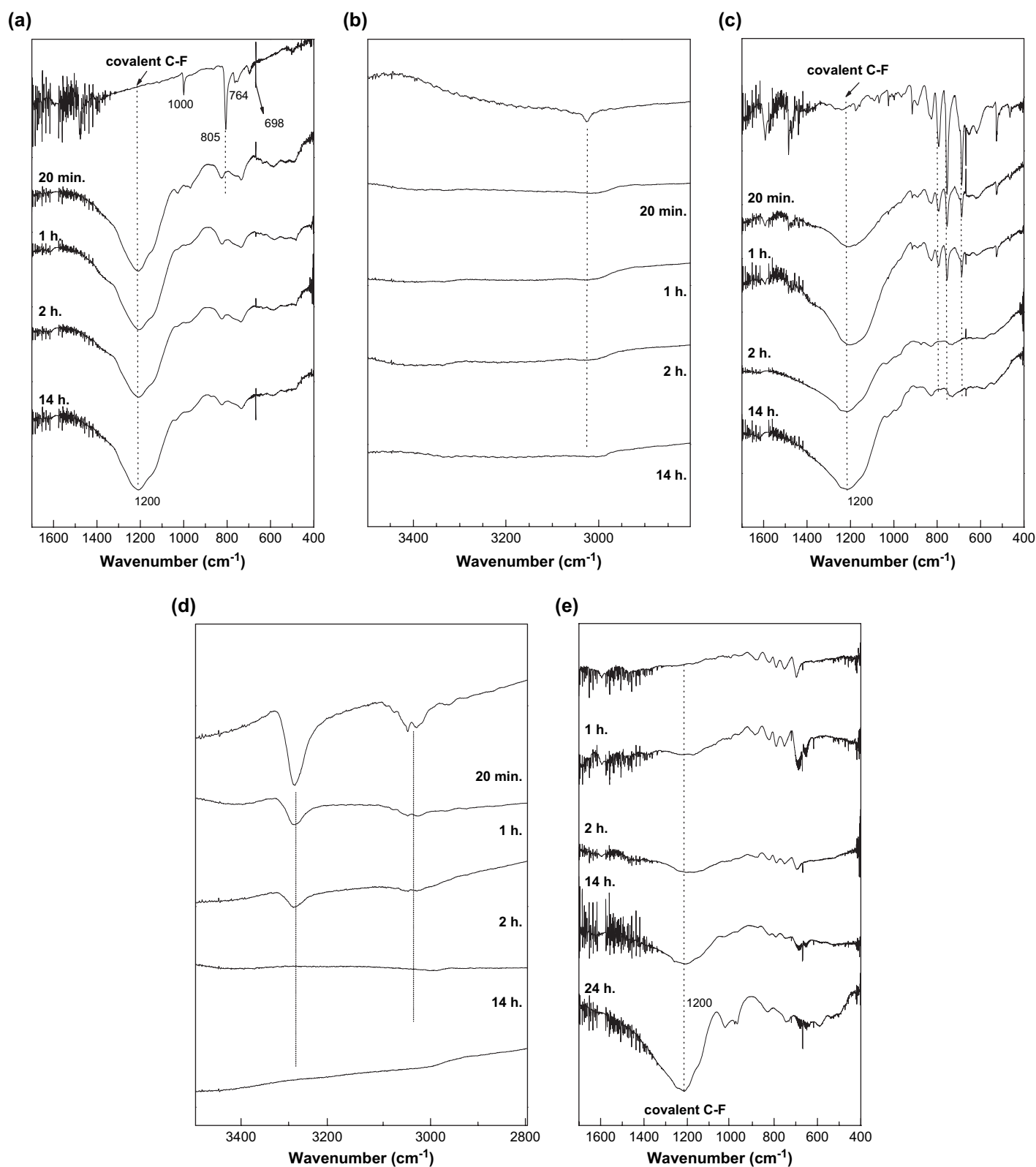


Fig. 3. FT-IR spectra of the virgin and fluorinated PPPs as a function of the treatment duration: PPP_K (a) and (b), PPP_P (c) and (d), and PPP_P-T250 (e).

The content of the C–H bonds, which exhibit vibration modes near 3000 cm^{-1} , decreases during the fluorination, even for the shortest durations for PPP_K, and more progressively for PPP_P (Fig. 3b and d). This wavenumbers

range is not shown for PPP_P-T250 because any peak does not appear.

By comparing FT-IR spectra of PPP_P and PPP_P-T250, the lower intensities of the vibration bands from 800 to

Table 3
Assignment of the IR vibration modes of poly(*p*-phenylene)

PPP	Wave numbers (cm ⁻¹)	Vibration mode
Pristine	698	Out-of-plane C–H vibration ($\delta_{\text{C-H}}$) of monosubstituted phenyl rings
	764	Out-of-plane C–H vibration ($\delta_{\text{C-H}}$) of monosubstituted phenyl rings
	805	Out-of-plane C–C vibration ($\delta_{\text{C-C}}$) of parasubstituted phenyl rings
	860	Out-of-plane C–H vibration ($\delta_{\text{C-H}}$) of an isolated hydrogen
	1000, 1480 and 1398	In-plane C–C vibration ($\nu_{\text{C-C}}$) of parasubstituted phenyl rings
	~3000	C–H vibration of aromatic rings ($\nu_{\text{C-H}}$)
	1800	C=C stretch
Fluorinated	~1200	Vibration of covalent C–F bonds (C–F, CF ₂ or CF ₃)
	980	CF ₃ side groups
	850	CF ₃ side groups
	730	CF ₃ and CF ₂ symmetric deformation

600 cm⁻¹ for PPP_P-T250 indicate that the thermal treatment of PPP_P results in the elimination of the oligomers. Moreover, a hydrogen loss seems to occur as evidenced by the decrease and the shift of the C–H vibration modes. By analogy with the pyrolysis of Kovacic poly(*p*-phenylene) [20], a reorganization of the phenyl rings and the formation of hydrogenated amorphous carbons can occur during the thermal treatment.

So, this treatment could be assimilated to a partial pyrolysis of the polymer. This rearrangement strongly influences the reactivity of the resulting product which becomes less reactive compared to the two other PPPs; 24 h duration time is necessary for a high fluorination level.

3.2.2. NMR study

The ¹³C NMR spectrum of the virgin PPP_K was recorded with magic angle spinning procedure operating with a spinning rate of 10 kHz, as for the other samples. The area ratio of the lines centered at +128 and +139 ppm/TMS allows the chain length to be evaluated. As a matter of fact, these lines are assigned to carbon atoms linked to hydrogen atoms (with area under the curve *S*_{C–H}) and carbon atoms which ensure the connection between the rings (*S*_{C–C}), *i.e.* non-hydrogenated, respectively [6,21]. A chain length of 11–12 was found for PPP_K using the method described in the literature [14].

By comparison with the ¹³C NMR spectrum of the virgin PPP_K (Fig. 4a), the sample fluorinated for 20 min does not present any more the two peaks at +128 ppm (C–H) and +139 ppm (C–C). This disappearance is correlated with the high fluorination level obtained after 20 min. In addition, two peaks located at +84 and +104 ppm appear in the first step of the fluorination. According to the literature concerning the fluorinated carbons and more particularly graphite fluorides [22–24] and fluorinated polymers, the second peak at +104 ppm is characteristic

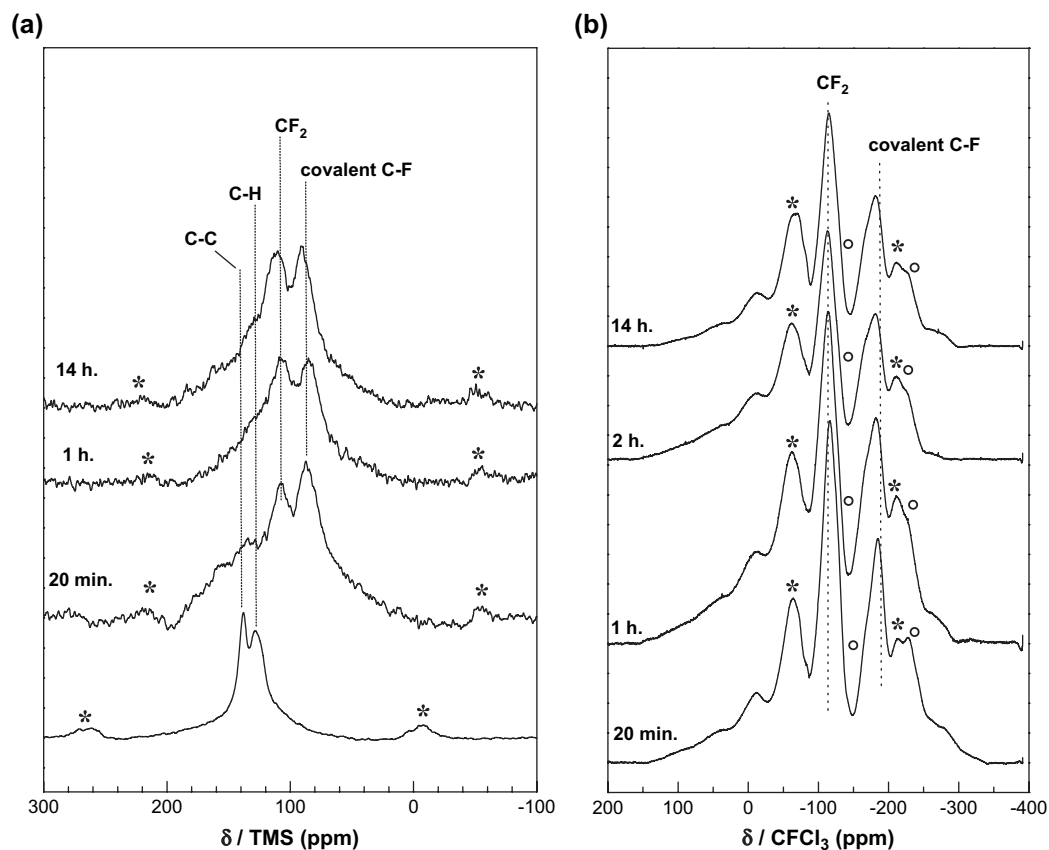


Fig. 4. ¹³C (a) and ¹⁹F MAS-NMR spectra (b) of the virgin poly(*p*-phenylene) and the fluorinated polymer as a function of the fluorination duration (the spinning rates are 10 and 14 kHz for ¹³C and ¹⁹F measurements, respectively). * and ° mark off the spinning sidebands.

of CF_2 groups along the polymeric chain. The carbon atoms involved in covalent C–F bonds in graphite fluoride exhibit a chemical shift ranged between +84 and +88 ppm, justifying the attribution of the peak at +84 ppm for the fluorinated PPP to this type of carbon atom in CF bonds. The relative proportion of the CF and CF_2 groups does not evolve during the fluorination. It is important to note that the ^{13}C chemical shifts for molecules CH_2F_2 , CHF_3 and CF_4 are close: +111.2, +118.8, and +119.9 ppm, respectively. So, the broad peak centered at +110 ppm can be in fact an envelope containing the various contributions of $-\text{CF}_3$, $>\text{CFH}$, and $>\text{CF}_2$.

^{19}F NMR spectra of the fluorinated PPP_K (Fig. 4b) are close whatever the fluorination duration. Two distinct peaks, at –115 and –182 ppm/ CFCl_3 , are observed and correspond to CF_2 groups and the covalent C–F bonds, respectively. The broadness of the resonance line is due to strong ^{19}F – ^{19}F homonuclear coupling. CF_3 groups are also present in the fluorinated PPPs as evidenced by a narrow line at –82.3 ppm. So, in accordance with FT-IR spectroscopy, these results confirm the loss of the aromatic character leading to CF_2 and the breaking of some phenyl rings, which forms CF_3 groups.

The ^{13}C NMR spectrum of the virgin PPP_P (Fig. 5a) reveals that in addition to the two peaks expected for the PPP chain (C–C and C–H) several peaks are present. The PPP_P is a commercial product and no post-treatment was applied in order to remove catalyst residues and non-polymerized monomers.

So contrary to the PPP_K , the spectrum of the PPP_P presents three resonance lines and a shoulder at +124, +130, +133 and +143 ppm. This latter is assigned to C–C whereas the other peaks are related to protonated carbon atoms.

By combining FT-IR and NMR characterizations and in agreement with the assumptions of Brown et al. [17] who report the ^{13}C NMR spectra of the phenylene oligomers (from biphenylene to sexiphenylene), the presence of oligomers can be suspected. The line at +124 ppm is then attributed to protonated carbon atoms of these oligomers. Moreover, the NMR lines present in the range from +50 to +80 ppm are assigned to additional alkyl groups from the synthesis residues.

In comparison to PPP_K , PPP_P is less reactive with respect to fluorine gas. This result is confirmed by the conservation of the line at +143 ppm related to non-protonated carbon atoms (C–C). Another peak centered at +157 ppm is also visible; its intensity grows with the fluorination time. It is assigned to ^{13}C atoms in the aromatic rings (Φ) and interacting with the fluorine atoms (noted Φ -F) [6]. In the same way, the lines at +80 and +74 ppm disappear gradually when the fluorination time increases. So the reaction of fluorination starts with the elimination of the oligomers and/or the more reactive synthesis residues. This elimination can be carried out by the formation of perfluorinated compounds and their decomposition into volatile species (CF_4 , C_2F_6 ...). The higher the π -delocalization is, *i.e.* the chain length, the higher the chemical stability of

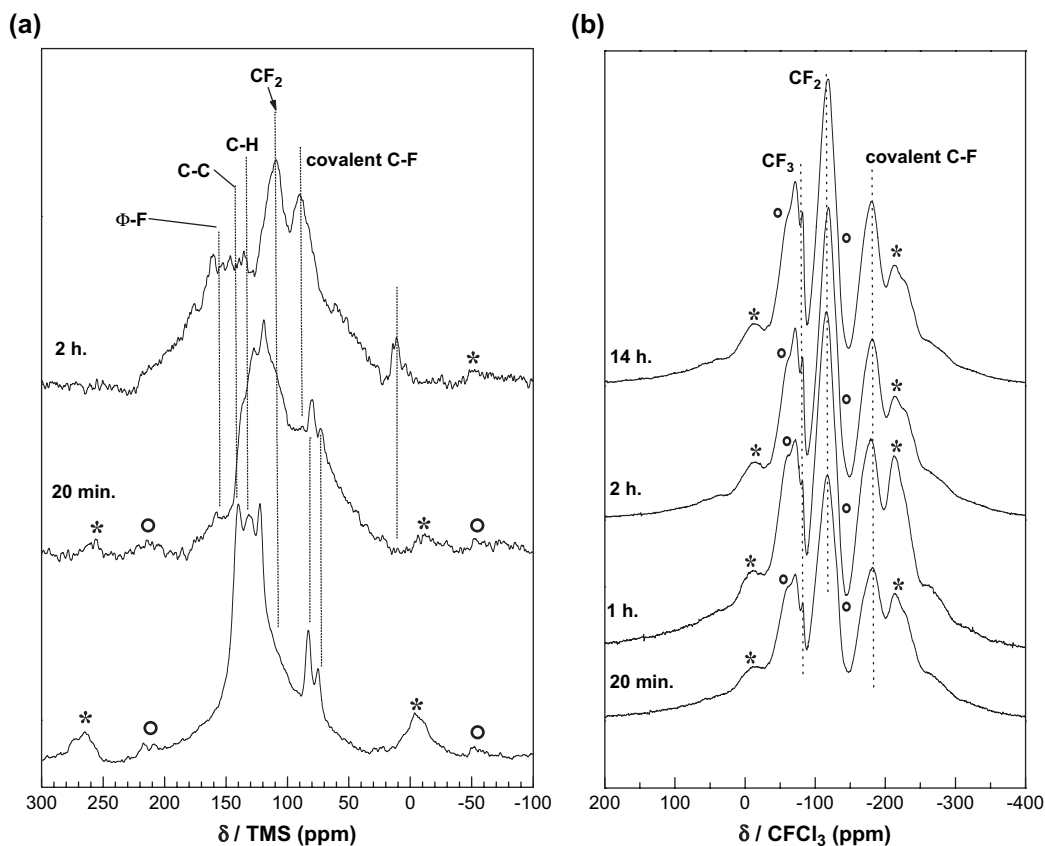


Fig. 5. ^{13}C (a) and ^{19}F MAS-NMR spectra (b) of the Polysciences poly(*p*-phenylene), as provided and fluorinated during various durations. * and ° mark off the spinning sidebands.

the polymer is. Then, the residual oligomers progressively react with F_2 forming volatile species, even at room temperature. Although this reaction is instantaneous, it progressively occurs because of the polymer grain size, as discussed later. Some monomers are trapped into the grain core and are then not accessible to F_2 .

On the ^{19}F NMR spectra (Fig. 5b), the weak additional peak at -83.3 ppm, assigned to CF_3 groups, indicates their formation. Contrary to the other fluorinated groups, $-CF_3$ exhibits spinning molecular motion around the C–C bond which is responsible of the line narrowness. These CF_3 groups can be partly formed by the reaction of F_2 with the oligomers. This explains that they are clearly observed for the low fluorination duration. The lines at -119.5 and -180.5 ppm are related to fluorine in the CF_2 groups and in the CF bonds, respectively. As in the case of PPP_K , the CF_2/CF ratio does not significantly change for fluorination longer than 1 h.

The treatment of PPP_P at $250^\circ C$ during 12 h can be compared to a partial pyrolysis which consists in a removal of the not polymerized oligomers and in a hydrogen loss due to a reorganization of the phenyl rings to form hydrogenated amorphous carbons. The ^{13}C NMR of PPP_T -T250 (Fig. 6a) exhibits an intense peak at $+138$ ppm (C–C connection), whereas the line at $+127$ ppm assigned to the C–H is lower than that for PPP_P (Fig. 5a). As suggested before, small

graphene sheets are formed by connection of several phenyl rings and hydrogen elimination during a process similar to a partial pyrolysis.

The reactivity of this treated PPP is appreciably attenuated in comparison with the initial polymer, since for the sample fluorinated for 2 h, the peaks characteristic of the C–F do not appear yet. Nevertheless, at approximately $+84$ (C–F) and $+110$ (CF_2) ppm, shoulders are present. After 14 h treatment, the fluorination of the pyrolyzed polymer is effective.

^{19}F NMR spectra in Fig. 6b present great similarities with the two other polymers. The resistance of this treated polymer with respect to molecular fluorine is sufficient to observe the intermediate step of the fluorination.

^{13}C NMR is more relevant to compare the fluorination of the various PPPs, making possible to underline the intermediate steps and the persistence of the polymer. With ^{19}F NMR, only qualitative information is provided whatever the duration, *i.e.* CF_2 , C–F, and CF_3 ; only the area ratio of the various lines varies. The homonuclear coupling between ^{19}F nuclei results in a consequent widening of the lines, and thus the presence of numerous spinning sidebands in spite of a higher spinning speed ($\nu = 14$ kHz). Other techniques were then also performed to characterize the fluorinated carbons, such as EPR discussed in the following part.

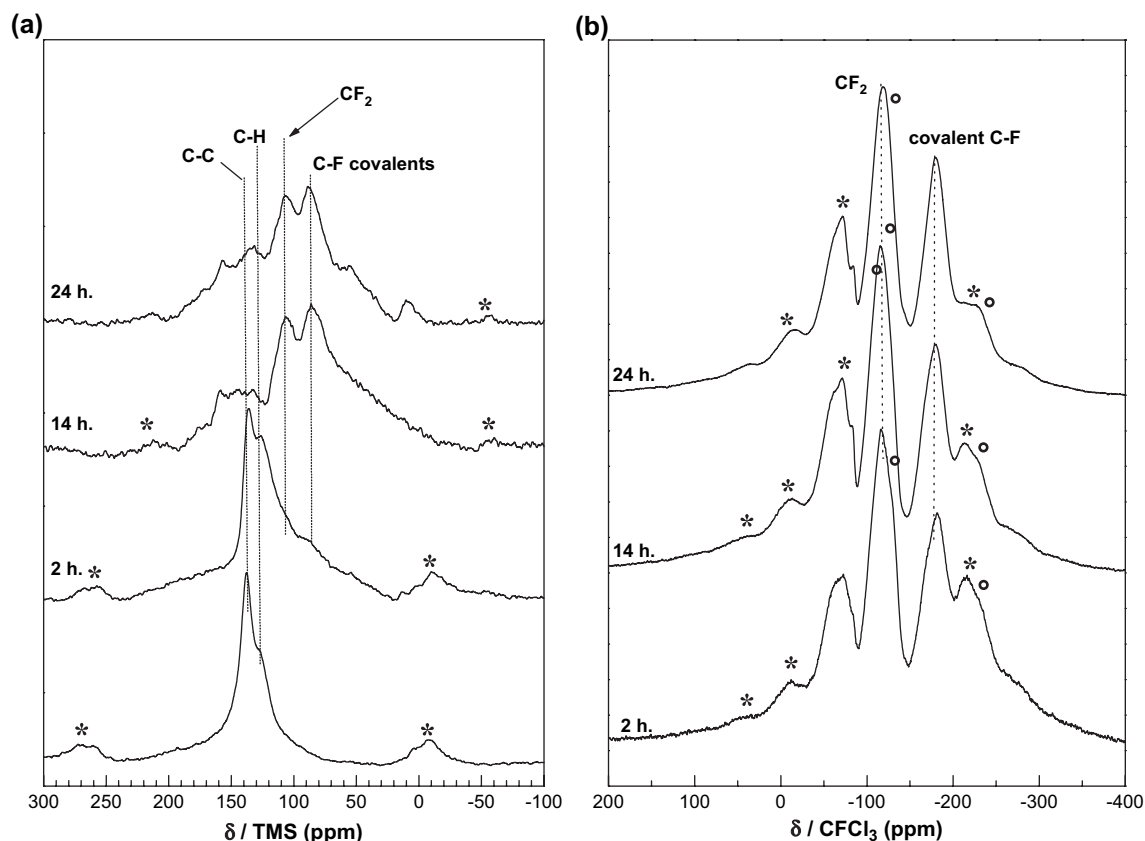


Fig. 6. ^{13}C (a) and ^{19}F MAS-NMR spectra (b) of commercial poly(*p*-phenylene) post-treated at $250^\circ C$ and fluorinated for various times. * and ° mark off the spinning sidebands.

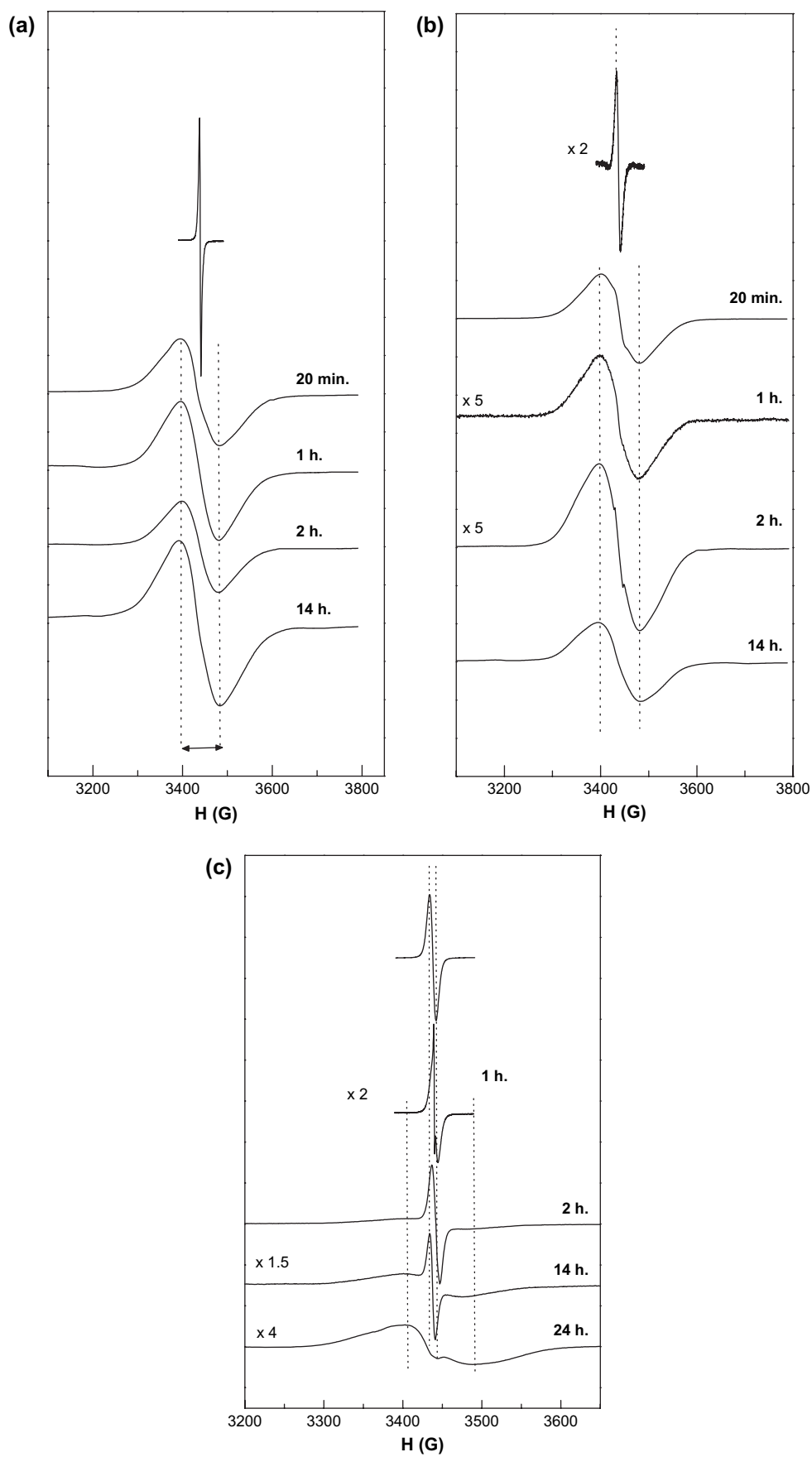


Fig. 7. EPR spectra of the virgin polymer and of the fluorinated samples for various durations: Kovacic PPP_K (a), Polysciences PPP (b) and Polysciences PPP post-treated (c).

3.2.3. Electron paramagnetic resonance study

The EPR response of PPP (Fig. 7a and b) is attributed according to several hypotheses [14]: (i) some of the catalyst formed during the synthesis are buried into the polymer bulk; (ii) twisting of the polymer chains renders these radical species inaccessible; (iii) polynuclear structure, *i.e.* cross-linking, supporting dangling bonds can be also formed during the synthesis and the thermal treatment. The EPR spectra recorded at room temperature change significantly after the fluorination whatever its duration. Only the Landé factor g remains constant, close to 2.0030 ± 0.0005 . This value is typical of free radicals and/or localized structural defects. In the cases of PPP_K and PPP_P (Fig. 7a and b, respectively), after the treatment under fluorine gas at room temperature, a very important widening of the signal is observed, the peak-to-peak linewidth (ΔH_{pp}) increases from 3.0 and 7.8 G for the PPP_K and PPP_P, respectively, to approximately 80 G. The origin of this broad signal is identified as carbon dangling bonds (DB) having a localized spin. Dangling bonds are structural defects corresponding to π -radicals generally formed during bond cleavage. This type of radicals is localized and very unstable but, when trapping into the carbonaceous bulk, it can exist with long-life as in our case. Such spin carriers have already been proposed for fluorinated graphites [25] and in fluorinated amorphous carbons' thin films. Contrary to the narrow line of the starting PPP, the broad signal cannot be simulated by a pure Lorentzian or Gaussian profile. This profile could result from a non-solved super-hyperfine structure (SHFS) of the dangling bond electrons interacting with the neighboring fluorine nuclei (nuclear spin number for ^{19}F : $I = 1/2$). For PPP_K and PPP_P, due to their reactivity with F_2 , as soon as the first step of fluorination, the initial connection defects disappear and long-life DB are then formed. The EPR spectra were insensitive to the duration of the exposition to air atmosphere.

The behavior of PPP_T-T250 is different (Fig. 7c), after the treatment for 2 h, the initial narrow line is preserved. An additional narrow signal ($\Delta H_{pp} = 1.1$ G) is present, corresponding to an intermediate compound. The broad signal of DB appears after 2 h treatment with F_2 . The narrow signal of pristine PPP is also present on this spectrum, because a part of the virgin PPP_P-T250 did not react with fluorine. These results corroborate the other characterizations about the compared reactivity of the PPPs.

The spin density of the DB was investigated for the various polymers (Fig. 8). For PPP_K and PPP_P, the fluorination for 20 min results in a significant increase in the spin density (*e.g.* from 0.8×10^{18} to 57.0×10^{18} spins g^{-1} for Kovacic PPP). The formed DB are then partially eliminated by reaction with F_2 when the treatment duration is increased except for the longest duration for which D_s increases in the both cases. Once again, a different behavior is observed for PPP_P-T250 since D_s continuously increases with the fluorination duration.

4. Discussion

The characterization of the fluorinated polymers obtained starting from different PPPs has shown that the reactivity of

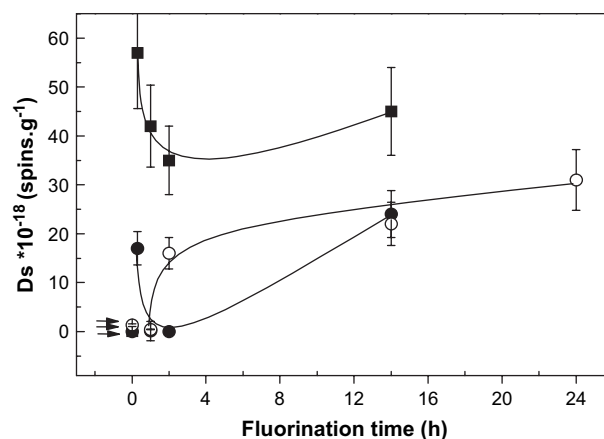
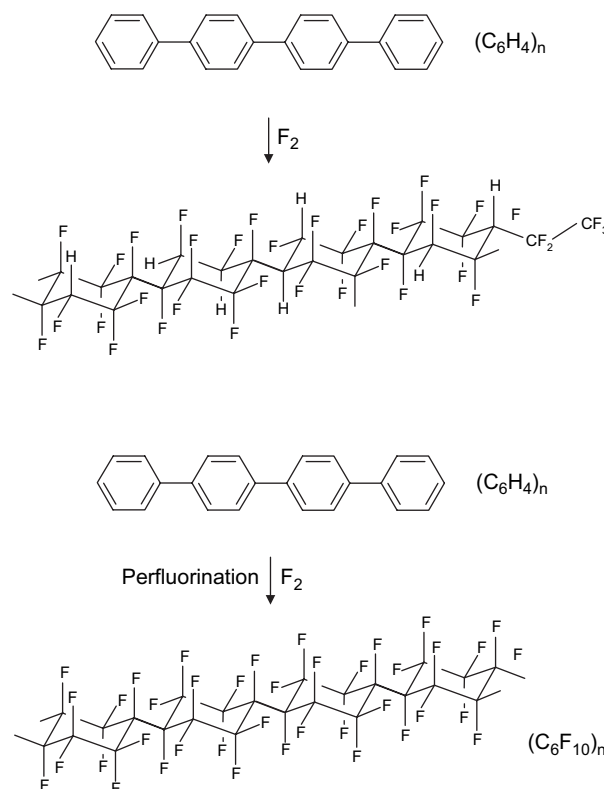


Fig. 8. Evolution of the spin density upon fluorination for the various starting materials: (■) PPP_K, (●) PPP_P and (○) PPP_P-T250.

the Kovacic PPP is higher than that for the other two Poly-science PPP, raw and heat treated, and that the aromaticity is lost upon the direct fluorination and a few phenyl rings are broken forming CF_2CF_3 side chains as by-products. A reaction mechanism can be proposed in which residual hydrogen atoms are still present (Eq. (1)) contrary to the perfluorination:



For a better understanding of such difference in reactivity with respect to F_2 gas, further investigation must be carried out and various parameters can be involved. We focus on two factors which appear paramount at two different scales: (i) macroscopic, namely morphology and granulometry of the powder; (ii) molecular, *i.e.* crystallinity and chain length. The heat treatment of PPP_K (annealing) allows the crystallinity to be increased from 23 to 30% and the chain length to change from

11–12 to 15–16 phenyls per chain. This latter value was estimated according the procedures described in Refs. [26] and [14,27]. The crystallinity was estimated by two methods, *i.e.* Ruland [28] and Hermans methods [29]. Moreover, the increase in the density and in the coherence lengths along the *a* and *c* axes reveals that an ordering of the polymer occurs during the annealing, simultaneously to the decrease of the catalytic residues (Cl, Cu, Al) and the hydrogen content, which is mainly explained by the increase of the cross-linking amounts (Table 4). As a matter of fact, EPR characterization reveals an increase of the spin density after the annealing. Cross-linking is described as a probable origin of the EPR signal for Kovacic PPP [16]. Catalyst residues (Cu, Al, Cl) are progressively removed during the annealing. A decrease in the reactivity of PPP_K with F₂ after annealing (Fig. 1 and Table 1) can thus be explained by a better structural organization which could limit the diffusion of fluorine, and also by an increase in the stability of the polymer due to the greater π -delocalization.

The powder morphology must also be taken into account. The SEM images of PPP_K before and after annealing are displayed in Fig. 9. Both the granulometry and the shape of the powders are sensitive to the annealing. Wherever into the raw polymer, the grains exhibit disordered forms whereas they are more organized as plates and rods after the annealing (Fig. 9c and d). These rods and plates of a few tens of micrometers (60–100 μ m) are made up of fibrils packed in globular structure as suggested by Froyer [30], and later by Pradere [31].

Regarding the SEM images (Fig. 9e and f), the surface properties of the as-synthesized and annealed powders are close in agreement with B.E.T. measurements of 55 and 80 m² g⁻¹ for the PPP_K and PPP_K-T400, respectively. As proposed by Zolotova and Volfkovich [32], the porous structure of PPP,

annealed or not, exhibits a double dispersion of the pores: (i) small pores (diameter lower than 2.5 nm), which are probably due to the space between the chains; (ii) broader pores (between 80 and 2000 nm) due to the tangled fibrils. This duality appears on the SEM images of the two polymers (Fig. 9e and f).

The SEM images qualitatively reveal an increase of the grain size explaining the lower reactivity of annealed PPP in comparison with the raw polymer. Then, macroscopic (granulometry) and molecular effects (chain length and crystallinity) combine to induce a consequent decrease in the reactivity after annealing.

In the following part, these parameters are checked to explain the differences between the polymers issued from the Kovacic's synthesis and provided by Polysciences.

Firstly, the chemical compositions must be remembered: C₆H_{3.85} for PPP_K and C₆H_{2.88} for PPP_P resulting from different connection modes. The presence of the oligomers into PPP_P is prejudicial since, in addition to the reaction with the polymer chain, fluorine can react in a preferential way with the oligomers. Moreover, the estimation of the chain length is no more possible due to these oligomers. Nevertheless, Kovacic and Jones [14] have compared the various syntheses of PPP and concluded that the Kovacic method provides the longest chain (longer than 12 phenyls per chain). Polysciences PPP exhibits shorter chains, and in addition, the presence of oligomers. Considering this parameter, a higher reactivity is expected for PPP_P in comparison to PPP_K, but the opposite behavior is experimentally observed. So, another dominant parameter must be considered. The granulometry of the two studied polymers is very different (Fig. 10); the average size of the grains for the Kovacic PPP is lower with an average diameter of 66.8 μ m and a broad diameter distribution ranging between 3.6 and 145.0 μ m. The average diameter for PPP_P is 271.9 μ m and the distribution is between 5.0 and 560.0 μ m. For solid–gas reaction, the lower the granulometry is, the higher the reactivity is. The finest granulometry facilitates the reaction of the fluorine gas with the powder and thus enhances the reactivity. The macroscopic effect overrides the effect of the chain length and explains the higher reactivity of PPP_K when compared to PPP_P.

In the case of Polysciences PPP, the thermal treatment at 250 °C eliminates the oligomers but results also in a partial pyrolysis with both reorganization and a reduction in the H/C molar ratio. Consequently, the morphological and chain length effects cannot be taken into account to explain the lowest reactivity of PPP_T with F₂. This sample exhibits similarities with disordered hydrogenated carbons. The reactivity with fluorine of such disordered matrix is already known and is significantly lower than that of PPP [33].

5. Conclusion

Thanks to a physicochemical characterization performed mainly by ¹³C and ¹⁹F NMR, FT-IR and EPR, the reactivity of various poly(*p*-phenylene) with fluorine gas was underlined as a function of both the polymer synthesis and the thermal post-treatment. The fluorination mechanisms were established in each case. Whatever the sample, the aromatic character is lost forming >CF₂ groups. A few phenyl rings

Table 4
Comparison of the as-synthesized and annealed PPP_K

Kovacic PPP	As-synthesized	Annealed
Composition (chemical analysis) % w/w	C ₆ H _{3.85}	C ₆ H _{3.81}
C	92.2	93.0
H	4.9	4.9
O	0.4	0.3
Cl	1.1	0.5
Al	0.4	0.3
Cu	0.1	<0.1
Crystallinity (%; ± 2)	23 (Ruland [28]); 25 (Hermans [29])	30 (Ruland [28]); 32 (Hermans [29])
Coherence lengths (nm) along the <i>a</i> and <i>c</i> axes (<i>L_a</i> and <i>L_c</i> , respectively) ^a (± 1 nm)	<i>L_a</i> = 5.4; <i>L_c</i> = 5.5	<i>L_a</i> = 7.0; <i>L_c</i> = 7.0
Density ^b	1.36	1.38
Chain length (phenyl rings per chain) ^c	11–12	15–16
B.E.T. surface (m ² g ⁻¹)	55	80

^a Estimated by the Scherrer formula $L = 0.9 \lambda / \Delta 2\theta \cos \theta$ where $\lambda = 0.15406$ nm (Cu(K α)), θ and $\Delta\theta$ are the diffraction angle and the full width at half maximum of the diffraction peak.

^b Obtained by helium pycnometry.

^c Estimated from NMR [14,27] and IR data [13,26].

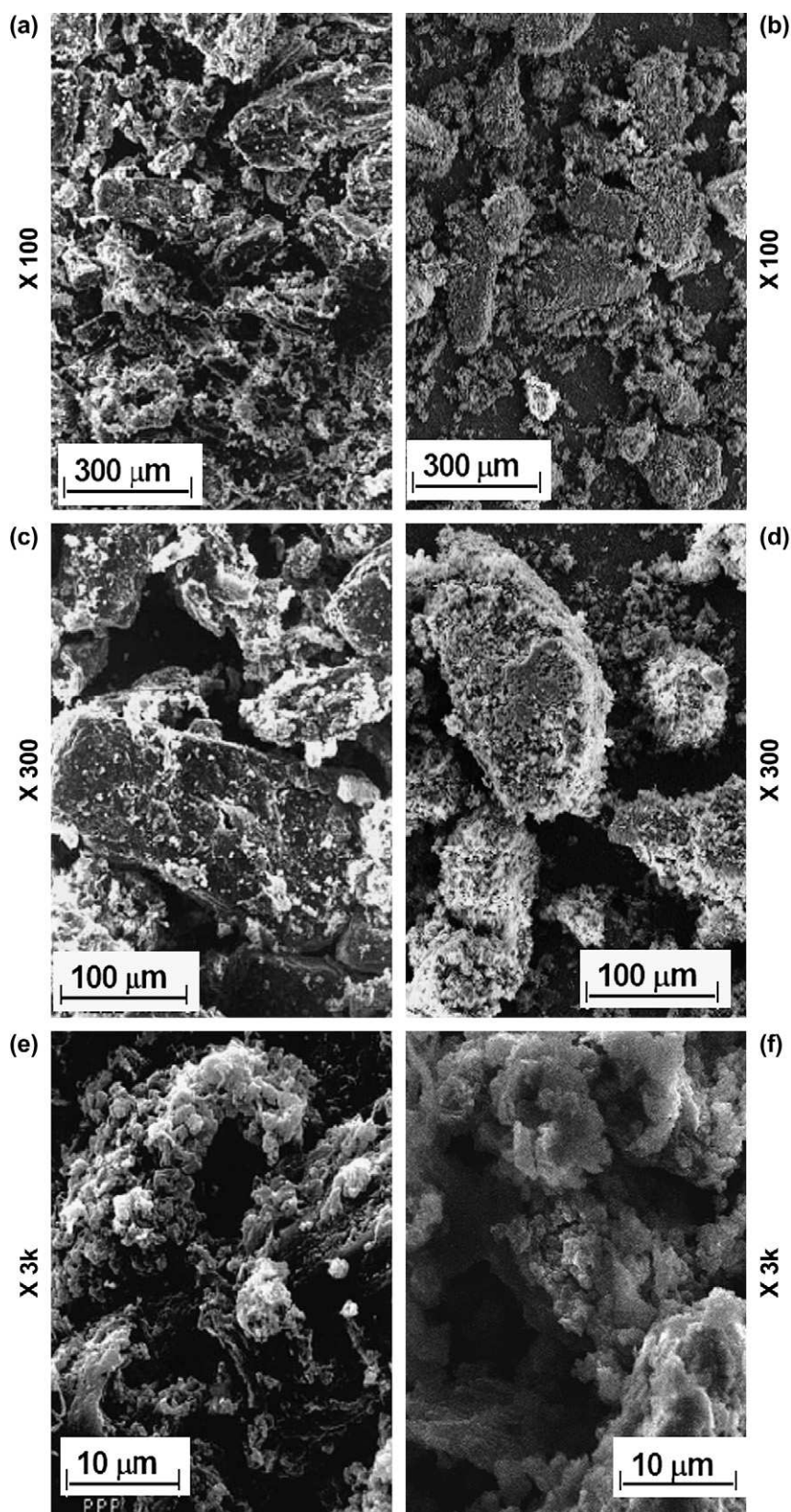


Fig. 9. SEM images at various scales of Kovacic PPP, as-synthesized (a, c, e) and annealed (b, d, f).

are broken resulting in CF_2CF_3 side chains as by-products. So, reactivity with fluorine gas of poly(*p*-phenylene), a conjugated polymer, was investigated by taking into account

morphological and molecular effects. In order to change the granulometry, the surface properties, and the physicochemical properties, *i.e.* the chain length and the crystallinity, of two

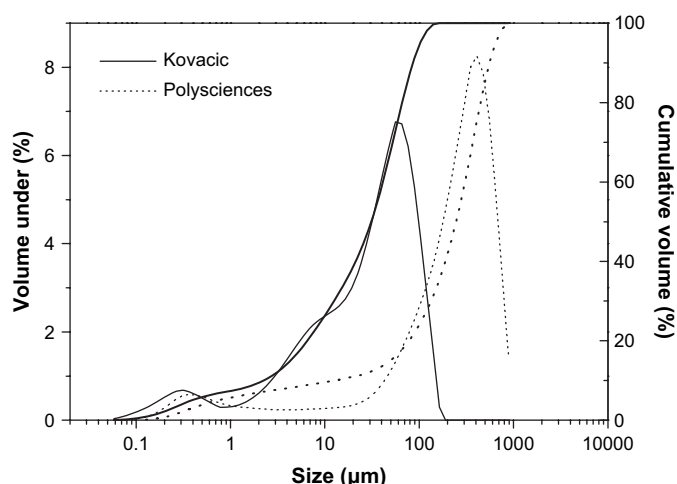


Fig. 10. Particle-size distribution of PPP samples (Kovacac and Polysciences) and corresponding integral curves.

polymers issued from the conventional Kovacic's synthesis and a commercial product (Polysciences) were studied as well as the compounds obtained after a thermal treatment of these two polymers. All these parameters influence the reaction of PPP with F_2 . In the case of Kovacic PPP, the thermal treatment, similar to an annealing, improves the chain order by increasing the chain length and the crystallinity and results in the structuration of the powder grains as large plates and rods. By comparing raw and annealed polymers, the higher reactivity was observed when the powder exhibits smaller grains, shorter chain length and lower crystallinity (as-synthesized Kovacic PPP). Polysciences PPP contains residual oligomers and an attempt to remove these residues by a thermal treatment under vacuum was unsuccessful because it results in the conversion of the polymer into disordered hydrogenated carbons, which are similar to a pyrolyzed polymer. So, the reactivity of this resulting material is significantly decreased in comparison with the pristine polymer. Finally, morphological effects, rather than the chain length, explain the lower reactivity of Polysciences PPP when compared to Kovacic polymer since the grain size is substantially higher for the commercial product.

Acknowledgement

The authors would like to thank Dr. Jean-Marie NEDELEC (Laboratoire des Matériaux Inorganique UMR6002) for the N_2 sorption and laser granulometry measurements.

References

- [1] Kharitonov AP, Taege R, Ferrier G, Teplyakov VV, Syrtsova DA, Koops GH. *J Fluorine Chem* 2005;126(2):251–63.
- [2] Jeremy J, Hillmyer MA. *Prog Polym Sci* 2002;27(5):971–1005.
- [3] Kharitonov AP, Moskvina YL, Syrtsova DA, Starov VM, Teplyakov VV. *J Appl Polym Sci* 2004;92(1):6–17.
- [4] David A. *Polym Rev* 2006;46(3):315–27.
- [5] Takasaki T, Kuwana Y, Takahashi T, Hayashida S. *J Polym Sci Part A Polym Chem* 2000;38:4832–8.
- [6] Dubois M, Guérin K, Giraudet J, Pilichowski JF, Thomas P, Delbé K, et al. *Polymer* 2005;46:6736–45.
- [7] Hayes LJ, Dixon DD. *J Fluorine Chem* 1977;10(1):17–26.
- [8] Hewes JD, Curran S, Leone EA. *J Appl Polym Sci* 1994;53(3):291–5.
- [9] Lagow RJ, Wei HC. *Fluoropolymers* 1999;1:209–21.
- [10] Yamamoto T, Bundo M, Yamamoto A. *Chem Lett* 1977;7:833–4.
- [11] Chaturvedi V, Tanaka S, Kaeriyama K. *Macromolecules* 1993;26(10):2607–11.
- [12] Taylor SK, Bennet SG, Khoury I, Kovacic P. *J Polym Sci Polym Lett Ed* 1981;19(2):85–7.
- [13] Kovacic P, Oziomek J. *J Org Chem* 1964;29(1):100–4.
- [14] Kovacic P, Jones MB. *Chem Rev* 1987;87(2):357–79.
- [15] Froyer G, Maurice F, Goblot JY, Fauvarque JF, Petit MA, Digua A. *Mol Cryst Liq Cryst* 1985;118(1–4):267–72.
- [16] Dubois M. Thesis, Université Nancy I; 1999.
- [17] Brown CE, Jones MB, Kovacic P. *J Polym Sci* 1980;18:653–8.
- [18] Legeay G, Coudreuse A, Legeais J-M, Lerner L, Bulou A, Buzaré J-Y, et al. *Eur Polym J* 1998;34(10):1457–65.
- [19] Fischer D, Lappan U, Hopfe I, Eichhorn K-J, Lunkwitz K. *Polymer* 1998;39(3):573–82.
- [20] Dubois M, Naji A, Buisson JP, Humbert B, Grivei E, Billaud D. *Carbon* 2000;38:1411–7.
- [21] Miller JB, Dybowski C. *Synth Met* 1983;6:65–8.
- [22] Watanabe N, Nakajima T, Touhara H. *Graphite fluorides*. Amsterdam: Elsevier; 1988.
- [23] Panich AM. *Synth Met* 1999;100(2):169–85.
- [24] Krawietz TR, Haw JF. *Chem Commun* 1998;19:2151–2.
- [25] Dubois M, Guérin K, Pinheiro JP, Masin F, Fawal Z, Hamwi A. *Carbon* 2004;42(10):1931–40.
- [26] Aeiayach S, Lacaze PC. *J Polym Sci Part A Polym Chem* 1989;27(2):515–26.
- [27] Barbarin F, Berthet G, Blanc JP, Fabre C, Germain J, Hamdi M, et al. *Synth Met* 1983;6:53–9.
- [28] Ruland W. *Acta Crystallogr* 1961;14:1180.
- [29] Hermans PH, Weidinger A. *Macromol Chem* 1961;24:44–6.
- [30] Froyer G, Maurice F, Mercier JP, Rivière D, le Cun M, Auvray P. *Polymer* 1981;22:992–4.
- [31] Boudet A, Pradere P. *Synth Met* 1984;9:491–4.
- [32] Volfkovich Y, Bagotzky VS, Zolotova TK, Pisarevskaya EY. *Electrochim Acta* 1996;41:1905–12.
- [33] Leroux F, Dubois M. *J Mater Chem* 2006;16:4510–20.

Fluorination of poly(*p*-phenylene) using TbF₄ as fluorinating agent

Wei Zhang, Marc Dubois^{*}, Katia Guérin, André Hamwi

Laboratoire des Matériaux Inorganiques, UMR CNRS-6002, Université Blaise Pascal Clermont-Ferrand, 63177 Aubière, France

Received 7 June 2007; received in revised form 5 July 2007; accepted 5 July 2007

Available online 10 July 2007

Abstract

The fluorination using TbF₄ as fluorinating agent was successfully performed on poly(*p*-phenylene). The method allows the fluorine content of the polymer to be controlled and the formation of structural defects, such as dangling bonds, to be significantly decreased by comparison with the direct fluorination using pure F₂ gas. The aromatic character of the phenyl ring is partly maintained through the fluorination contrary to the direct fluorination (using pure F₂ gas), for which a quasi-perfluorination and a partial decomposition of the polymer occur. Complementary analytical techniques have been used, such as ¹⁹F and ¹³C solid state NMR, FT-IR and EPR to compare the samples as a function of the reaction conditions.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Fluorination; Poly(*p*-phenylene); Polymer; Fluorinating agent; Terbium tetrafluoride

1. Introduction

Fluorinated polymers exhibit many desirable physicochemical properties, such as high thermal and chemical stability, hydrophobicity, optical transmittance, i.e. transparency in visible and UV, good friction coefficient, gas separation properties, low surface energy when compared to their non fluorinated analogs, wettability [1–3]. Their application range is large, including the uses as polymer electrolyte membrane in fuel cell systems, as polymeric membranes for gas separation, as membranes and separators for chloro alkali cell and batteries, as coatings and containers for handling aggressive products due to their exceptional thermal stability, chemical resistance and dielectric properties and as catalyst supports for use under severe reaction conditions due to the improvement in thermal stability and hydrophobicity [4].

Direct fluorination using F₂ gas of polymers was successfully performed to reduce the refractive index [5], the friction coefficient [6], to improve their optical transparency [1] and their hydrophobicity to render the surface impermeable to the hydrocarbon fuels [1], to modify the wettability [7]. Many commercial polymers were fluorinated in this way: polyethylene, polypropylene, polystyrene, sulfonated polystyrene, poly(ethylene terephthalate), polyamide, and so on [8,9]. Two

distinct ways are ordinarily used for the fluorination of the polymers. Firstly, the direct gas–solid reaction of the polymer with fluorine gas, either pure or diluted atmosphere, [1,2,6,8,10,11]. Nevertheless, the exceptional reactivity of F₂ can limit this way when the polymer contains easily breakable bonds because the degradation through the fragmentation of the polymer chain can occur [12]. Direct fluorination sometimes requires special conditions such as dilution with N₂ or He or low reaction temperature. An alternative way using fluorinating agents can also be used due to their thermal decomposition which produces F[•] radical and/or F₂ molecules. This makes possible the release of a definite quantity and thus to control the fluorine content. Various inorganic fluorides are convenient as fluorinating agents in various physical states: gaseous such as NF₃, SiF₄, BF₃, SF₆ [13], SF₄/HF [14], CF₄ plasma [15,16]; non-volatile fluorides, CoF₃ [17].

This tuneable process is suitable to the fluorination of polymers. For comparison, this way was often used to fluorinate fullerene using K₂PtF₆, MnF₃ (alone or involved in binary or ternary mixtures), CoF₃ with alkali metal fluorides and MnF₂ [18], silver(I) or silver(II) fluorides [19], or lead fluorides (PbF₂, PbF₄, Pb₂F₆) and their complexes with alkali metal and alkali earth metal fluorides (M₂PbF₆, M₃PbF₆ and MPbF₆). This particular example shows the varying nature of the fluorinating agents. The fluorination was applied to poly(*p*-phenylene), PPP, of chemical formula (C₆H₄)_n, a conjugated polymer which consists of phenyl rings connected exclusively in para position. Although a π delocalization along the chain,

^{*} Corresponding author. Tel.: +33 4 73 40 71 05; fax: +33 4 73 40 71 08.
E-mail address: marc.dubois@univ-bpclermont.fr (M. Dubois).

which increases its chemical and thermal stabilities, PPP strongly reacts with fluorine gas even at room temperature [6,20]. The quasi-perfluorination is easily obtained in pure F_2 stream with duration lower than 1 h [6,20]. Nevertheless, for such conditions, some phenyl rings are broken, resulting in the formation of defects within the polymer chain such as CF_3 groups. When the fluorination is prolonged, a weight loss is noted due to the formation of volatile CF_4 and C_2F_6 species [6,20]. A recent study revealed that the annealing at 400 °C under dynamic vacuum of the pristine polymer improves its crystalline order, the chain length and increases the grain size of the powder [20]. These changes of the pristine polymer lead to a decrease of the reactivity with respect to F_2 gas.

In the present study, the process using a fluorinating agent was applied to the more reactive PPP, i.e. the polymer which was obtained by the Kovacic method without annealing, in order to check this fluorination method. The new fluorinated polymers obtained by this method will be compared to the samples fluorinated using molecular F_2 gas (direct fluorination). Our choice of the fluorinating agent was terbium tetrafluoride TbF_4 . Chilingarov et al. [21] studied its thermal decomposition highlighting that its decomposition generates mainly atomic fluorine F^\bullet rather than fluorine F_2 . Moreover, the partial pressure of atomic fluorine is much higher than that corresponding to the equilibrium $2F^\bullet \rightleftharpoons F_2$. So TbF_4 constitutes an excellent fluorine generator. The major advantage of TbF_4 is that its temperature of decomposition is relatively low (300–400 °C). Moreover, after the process, the produced TbF_3 can be easily regenerated into TbF_4 in F_2 gas at 500 °C [22].

2. Results and discussion

Prior to the fluorination, the polymer was heated at 150 °C for 2 h in order to remove traces of adsorbed water molecules, which could form HF in the presence of F_2 and/or F^\bullet .

After the polymer cooling until room temperature, the temperature of the oven part containing TbF_4 was then increased with 5 °C min⁻¹ to reach the required temperature (350 or 500 °C). Even if the fluorinated product was not washed before characterization, the content of HF molecules is low and HF is not detected by ^{19}F NMR (^{19}F chemical shift is expected at ~ -153 ppm/ $CFCl_3$). It must be noted that the products were conserved in a dried atmosphere in order to avoid the reaction with moisture.

The fluorine content x in C_6F_x , after fluorination, obtained by weight uptake method is summarized in Fig. 1 and Table 1. For comparison, data for PPP fluorinated in F_2 gas (0.33 and 14 h) are added. These values were obtained by weight uptake assuming that the linking of one fluorine atom with PPP results in an increase of either 18 g/mol when x in C_6F_x is lower than 4 (substitution of hydrogen by fluorine) or 19 g/mol for $x > 4$ (fluorine addition). These data display the fluorination level rather than the chemical composition, which must be given as $C_6F_xH_y$. Amongst the different samples prepared using the fluorinating agent, the highly fluorinated polymer was obtained with a decomposition temperature of 500 °C under vacuum for

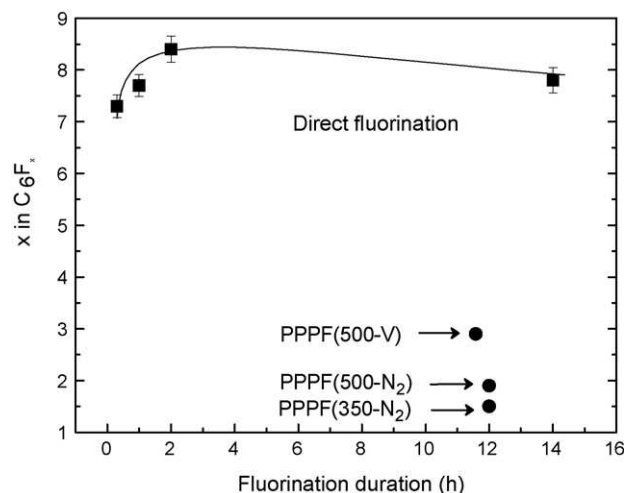


Fig. 1. Evolution of the fluorine content x in C_6F_x into fluorinated PPP. Data of the direct fluorination are extracted from [20].

TbF_4 . As expected, the fluorination is limited using TbF_4 instead of F_2 .

2.1. FT-IR

The vibrational modes of the virgin PPP, shown in Fig. 2, are observed in the 697–860 cm⁻¹ range; these are related to C–C and C–H vibrations of monosubstituted and parasubstituted phenyl rings [6,23–25]. The strong band at 1200 cm⁻¹, which is observed whatever the fluorinated sample, is assigned to covalent C–F bonds in fluorinated carbons [26]. In agreement with the fluorination level evolution, infrared spectroscopy data (Fig. 2) show that the highest intensity of the 1200 cm⁻¹ band, i.e. the highest amount of C–F bonds, is observed when TbF_4 is heated at 500 °C under vacuum. Contrary to the direct fluorination, even for 20 min, the peaks, which are characteristic of the raw PPP, are still present. Their intensities decrease when compared to the C–F bonds lines with the fluorination duration. As expected, the higher the fluorine content, the lower these intensities. Moreover, the bands at 850 and 980 cm⁻¹ assigned to CF_3 groups [27,28] do not appear for PPP fluorinated with TbF_4 contrary to the direct fluorination. Using F_2 gas, some highly fluorinated rings are broken resulting in the formation of both CF_3 groups and $-(CF_2)_n-CF_3$ ($n \leq 4$) linear part (amongst the various possible reactions, one is shown in Eq. (1)). This one could then be

Table 1
Experimental conditions and fluorine content of the various fluorinated PPP

Temperature (°C)		Initial atmosphere	Duration (h)	Sample	Fluorination level
PPP	TbF ₄				
25	350	N ₂	12	PPPF(350-N ₂)	C ₆ F _{1.5}
25	500	N ₂	12	PPPF(500-N ₂)	C ₆ F _{1.9}
25	500	Vacuum	12	PPPF(500-V)	C ₆ F _{2.9}
25	–	F ₂	0.33	PPPF(F ₂ -0.33)	C ₆ F _{7.3}
25	–	F ₂	14	PPPF(F ₂ -14)	C ₆ F _{7.8}

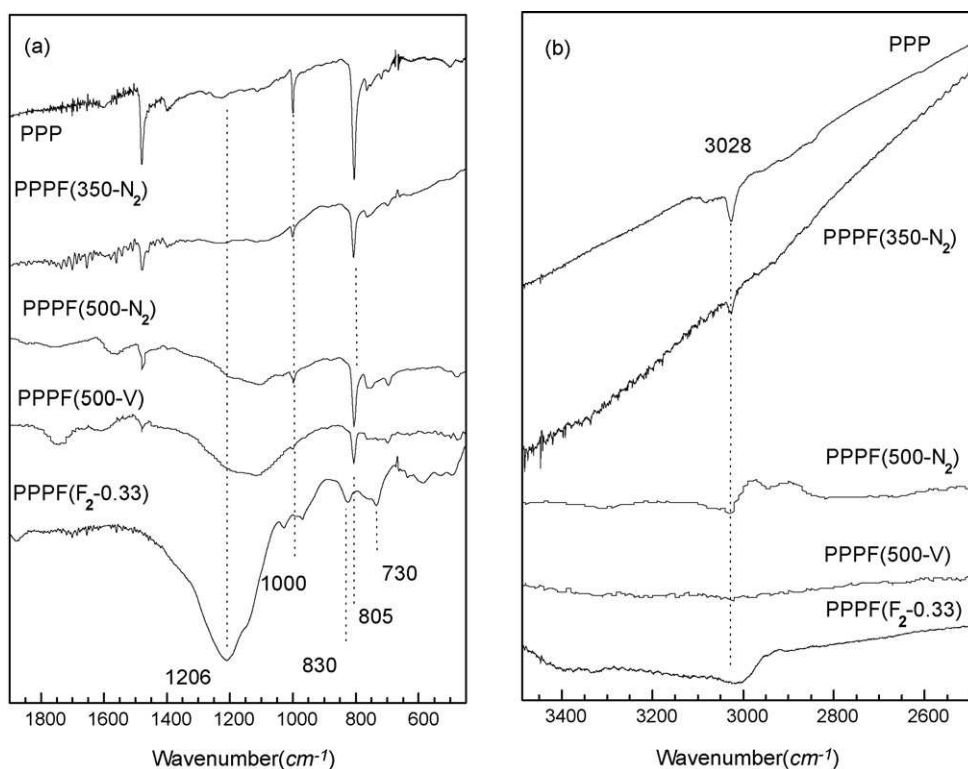
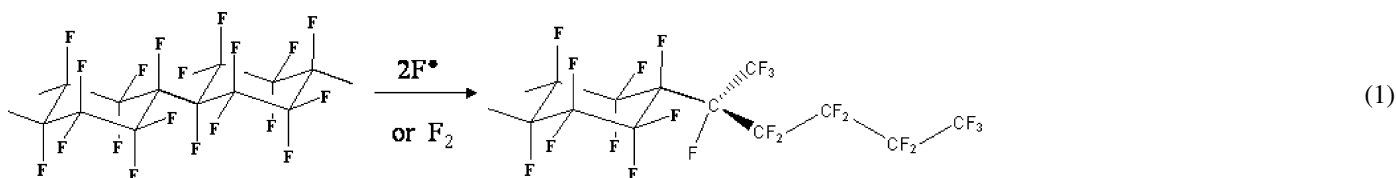


Fig. 2. FT-IR spectra of the pristine and fluorinated PPP in two ranges: (a) 450–1750 cm^{-1} and (b) 2500–3500 cm^{-1} .

decomposed in the presence of fluorine to form CF_4 and/or C_2F_6 volatile species. The CF_3 groups reveal then a degradation of the fluorinated polymer.

only qualitative because the broad line at 1200 cm^{-1} is in fact a superimposition of various C–F contributions. The nature of the fluorinated polymer, and in particular, the maintaining of the



These results indicate that the fluorination can be limited using a fluorinating agent. The progressive nature of the fluorination using TbF_4 is also highlighted in the 2500–3500 cm^{-1} region. The content of the C–H bonds, which exhibit vibrational modes near 3000 cm^{-1} , decreases progressively during the fluorination using TbF_4 , contrary to the direct fluorination, even for the shortest duration (Fig. 2b).

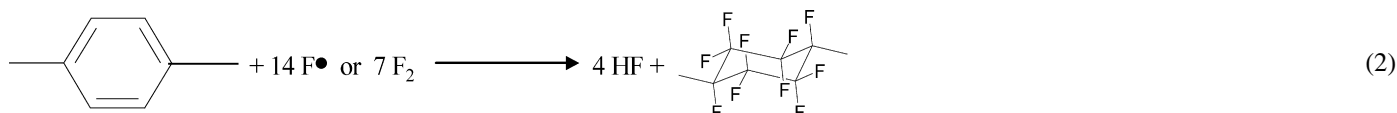
The efficiency of the process can be tuned according to the experimental condition: a decrease of the temperature applied to TbF_4 combined with a N_2 atmosphere instead of vacuum results in a decrease of x in C_6F_x . Nevertheless, FTIR data are

aromaticity cannot be deduced. Complementary characterizations are necessary, such as ^{13}C and ^{19}F NMR, which allow the various C–F contributions to be differentiated.

2.2. NMR

By considering the results concerning the direct fluorination [6,20], the criteria which must be taken into account are:

The area ratio of the two ^{19}F resonance lines C–F and CF_2 . The existence of CF_2 groups indicates a loss of the aromatic character according to the idealized reaction (Eq. (2)):



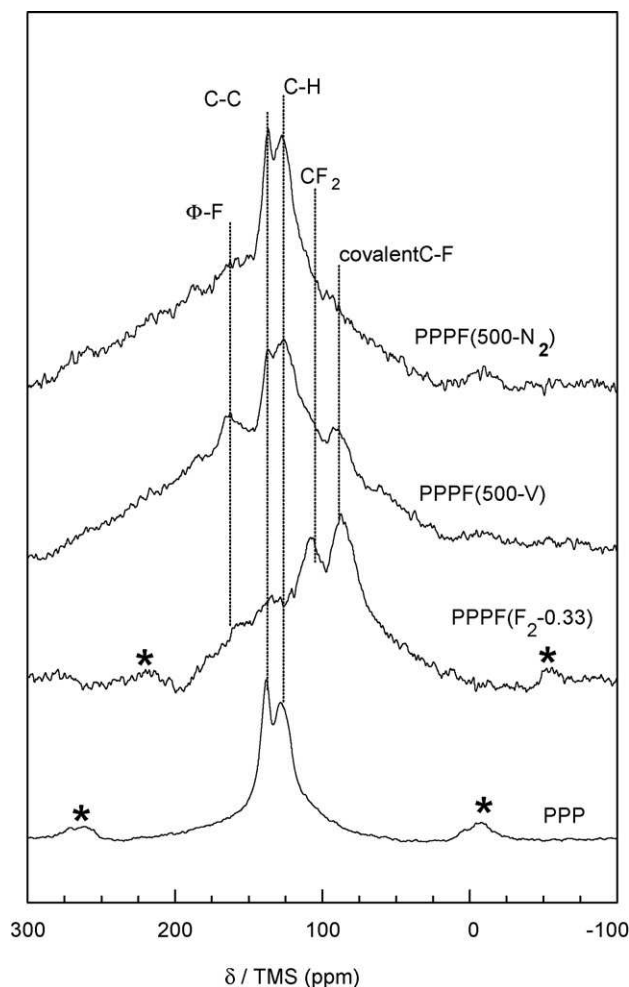


Fig. 3. ^{13}C MAS-NMR spectra of virgin and fluorinated PPP. The spinning speed is of 10 kHz (*marks off the spinning sidebands).

As discussed before, the presence of CF_3 groups suggests an opening of the phenyl ring. The chemical shifts δ for ^{19}F NMR experiment of the various groups, C–F (–170 to –200 ppm/ CFCl_3), CF_2 (–100 to –140 ppm) and CF_3 (–50 to –90 ppm), are sufficiently different to be distinguished. ^{13}C NMR allows also investigation of the non-fluorinated polymer.

The partial conservation of the pristine polymer is confirmed by ^{13}C NMR (Fig. 3), because the two resonance peaks, centered at +128 and +139 ppm, are still present whatever the operating conditions using a fluorinating agent, contrary to the direct fluorination. These two peaks are assigned, respectively, to carbon atoms linked to hydrogen atoms and carbon atoms which ensure the connection between the rings, i.e. non-hydrogenated carbons, respectively [6,29–31].

For the sample fluorinated under vacuum (PPPF(500-V)), additional peaks appear; the first one at +88 ppm/TMS, is assigned to C–F groups and the second one, a shoulder, at +110 ppm, is related to the presence of CF_2 groups. The last one is observed at +160 ppm. This ^{19}F chemical shift indicates strong interaction between sp^2 hybridized carbon and fluorine atoms. Whereas a non-fluorinated carbon atom of a phenyl ring exhibits a chemical shift close to +139 ppm, the δ value of +160 ppm results from the interaction with fluorine atoms. By

analogy with graphite fluorides [29,32], this interaction can be either a covalent bond or a hyperconjugation between non-fluorinated sp^2 carbon atoms and fluorine atoms in neighboring C–F bond. This line is denoted $\Phi\text{-F}$ as in a previous paper concerning the direct fluorination of PPP [6]. This latter reveals the conservation of the π delocalization for a part of the phenyl rings after fluorination.

^{19}F NMR spectra confirm the conservation of some phenyl rings, their fluorination leads to a line at –200 ppm. This shift is different from that of semi-covalent C–F bonds located at –180 ppm [29–31]. These two types of the C–F bonds coexist in PPPF(500- N_2) and PPPF(500-V) for which the NMR spectra exhibit the lines at –183 and –230 ppm as shown in Fig. 4.

For the same scan number, the signal/noise ratio is lower for PPPF(500- N_2) compared to PPPF(500-V), in agreement with the F:C ratio in the sample and with the ^{13}C NMR spectrum on which the intensity of the lines assigned to C–F and CF_2 groups are low for PPPF(500- N_2). When the fluorination is performed with F_2 gas or with TbF_4 , C–F bonds are formed in –C–F, >CF_2 , – CF_3 or $\Phi\text{-F}$ groups. Only their relative amounts change. In order to estimate the percentage of each kind of groups, the simulation of the ^{19}F NMR spectra was performed (Table 2 and

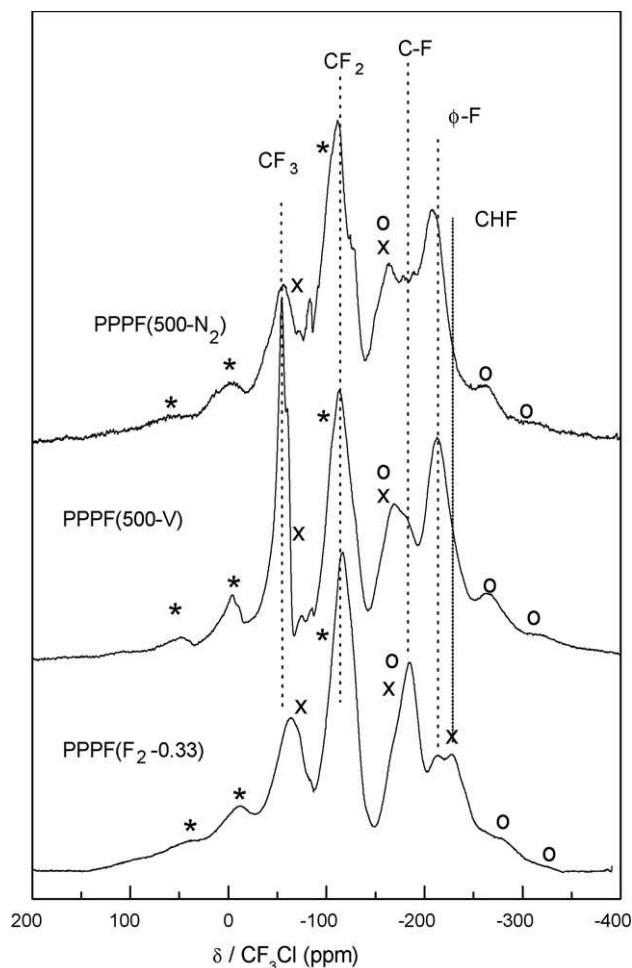


Fig. 4. ^{19}F MAS-NMR spectra of fluorinated PPP (spinning speed is of 14 kHz; the location of the spinning sidebands for each isotropic line are calculated and marked with *, x, o for CF_3 , CF_2 and $\Phi\text{-F}$, respectively).

Table 2
Characteristic area ratio of some ^{19}F NMR lines

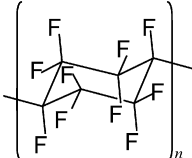
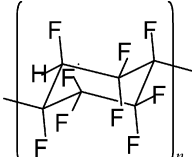
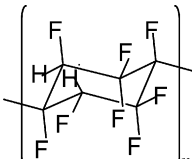
Samples	$S_{\text{CF}_2}/S_{\text{C-F}}$	$S_{\Phi\text{-F}}/S_{\text{C-F}}$	Fluorine level
PPPF(500-N ₂)	3.5	3.4	C ₆ F _{1.9}
PPPF(500-V)	1.7	2.6	C ₆ F _{2.9}
PPPF(F ₂ -0.33)	1.6	0.6	C ₆ F _{7.3}
PPPF(F ₂ -14)	1.6	0.7	C ₆ F _{7.8}
	4	0	C ₆ F ₁₀
	3	0	C ₆ F ₉ H ₁
	2	0	C ₆ F ₈ H ₂

Fig. 5a). The main difficulty is the broadness of the line, which is due to strong ^{19}F – ^{19}F homonuclear coupling. A spinning frequency of 14 kHz is not sufficient to suppress this interaction into the NMR spectra. The lines remain broad even with high spinning frequency and the presence of the spinning sidebands hinders the simulation. This latter was carried out by considering the spinning sidebands on both sides of the isotropic line. The linewidths of these sidebands were fixed equal to the one of the corresponding isotropic line (Fig. 5a). Four isotropic lines were considered: CF₃ ($\delta \sim -55$ ppm), CF₂ ($\delta \sim -115$ ppm), C–F ($\delta \sim -183$ ppm) and Φ -F ($\delta \sim -200$ ppm). It must be noted that fluorine atom in >CHF exhibits ^{19}F chemical shift of -236 and -226 ppm in C₇H₅F₁₃ and C₆H₄F₆ molecules, respectively [33,34]; the line of this >CHF group unambiguously appears only for PPP fluorinated using F₂. Nevertheless, it cannot be excluded that this line is also present for the other samples but with low intensity.

The ^{19}F spectra of the samples obtained with direct fluorination (0.33 and 14 h) were also simulated. The relative amount of the fluorine atoms involved into Φ -F is significantly higher for the sample obtained using the fluorinating agent. This amount, close to 38% and 36% for PPPF(500-N₂) and PPPF(500-V), respectively, is twice the value for PPP fluorinated with F₂ (Fig. 5b). Surprisingly, the amount of CF₃ is high for PPPF(500-V) suggesting a degradation of the polymer chain. This process, which could occur on the grain surface, is lowered when a N₂ atmosphere is initially applied instead of vacuum.

The simulation of the ^{19}F NMR spectra shows that the area ratio $S_{\text{CF}_2}/S_{\text{C-F}}$ of the C–F ($S_{\text{C-F}}$) and CF₂ (S_{CF_2}) lines, is close

to 1.6 whatever the sample except for PPPF(500-N₂) (Table 2). Such a value is lower than the one expected for a perfluorinated phenyl ring, i.e. $-(\text{C}_6\text{F}_{10})-$. In this case, the ratio $S_{\text{CF}_2}/S_{\text{C-F}}$ must be theoretically equal to 4. Rather than be perfluorinated, the ring still contains CHF groups in accordance with the fluorine content e.g. C₆F_{7.3} for PPPF(F₂-0.33). If one or two hydrogen atoms per ring are conserved after fluorination, the $S_{\text{CF}_2}/S_{\text{C-F}}$ ratio is equal to 3 or 2, respectively (Table 2).

It is also interesting to compare the area ratio for the two types of carbon-fluorine bond, denoted C–F and Φ -F. This $S_{\Phi\text{-F}}/S_{\text{C-F}}$ ratio is equal to 2.6 and 0.6–0.7 for PPP fluorinated with TbF₄ (vacuum) or with F₂ respectively. The case of PPPF(500-N₂) is particular as evidenced by the ratio $S_{\text{CF}_2}/S_{\text{C-F}} = 3.5$ and $S_{\Phi\text{-F}}/S_{\text{C-F}} = 3.4$. The progressive fluorination forms a few CF₃ groups and maintains the π character in a large part of the polymer. When the aromatic character is lost, the rings are quasi-perfluorinated (as C₆F₁₀) because the $S_{\text{CF}_2}/S_{\text{C-F}}$ is closer to the theoretical value of 4 for C₆F₁₀. These results show that the fluorination with TbF₄ allows the conservation of the π character in spite of the fluorination. This maintaining does not concern the overall sample but only

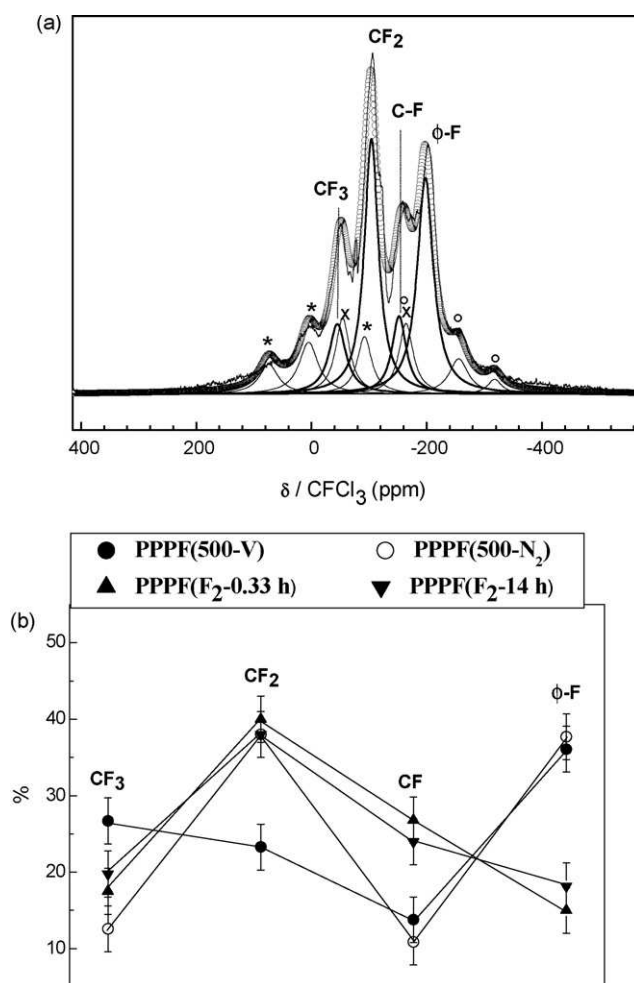
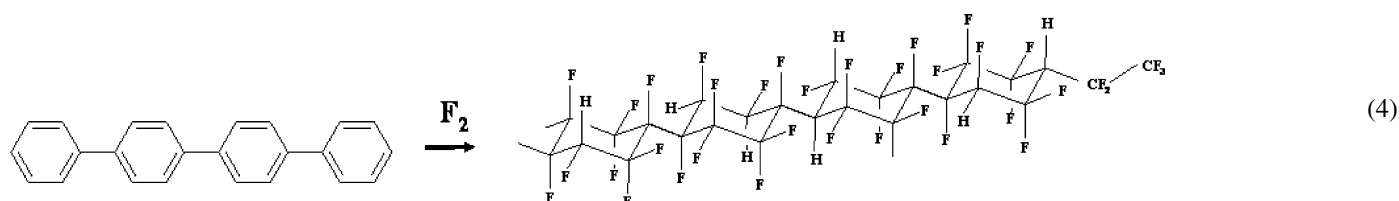
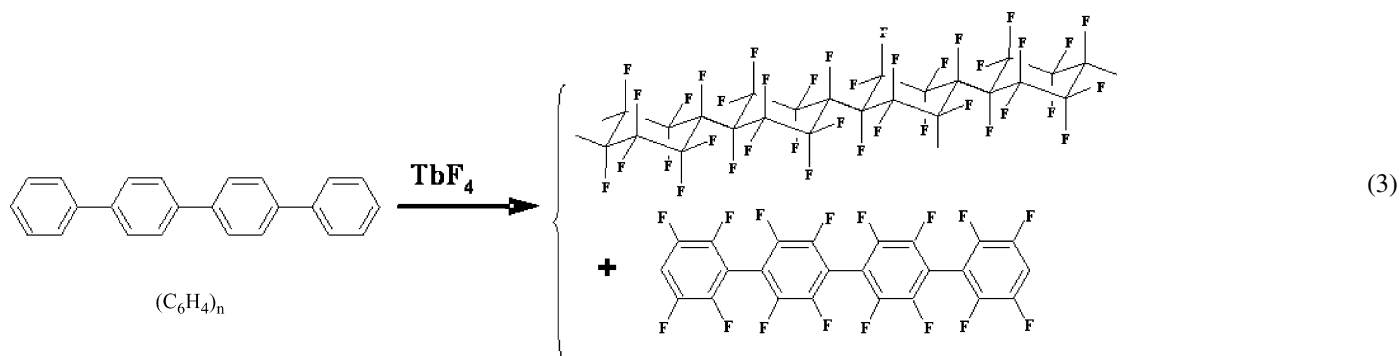


Fig. 5. (a) Simulation of the ^{19}F NMR spectrum of PPP fluorinated with TbF₄ under vacuum at 500 °C and (b) proportion of the various groups. Bold lines on (a) show the isotropic lines and o, x, * mark off the spinning sidebands of Φ -F, CF₂ and CF₃ groups. Lines on (b) are eye guides.

limited parts. The other chains are highly fluorinated forming CF_2 and CHF groups.

The following equations summarize the idealized fluorination processes owing to the two fluorination routes: using TbF_4 as fluorinating agent, the π character of some phenyl rings is partly maintained in addition to perfluorinated part (Eq. (3)). On the contrary, using F_2 gas some hydrogen atoms are conserved (Eq. (4)):



2.3. EPR

The EPR spectrum of the virgin PPP (Fig. 6) is symmetrical and consists of a single Lorentzian line (peak-to-peak linewidth ΔH_{pp} is equal to 2.9 G, $g = 2.0030 \pm 0.0005$). EPR signals are assigned either to connection defects of the phenyl rings, i.e. cross-linking, or to residual radicals resulting from the synthesis which are trapped in the polymer bulk and are sterically inaccessible to air atmosphere [35]. After the treatment by a fluorinating agent, the EPR line decreases in intensity but the linewidth does not change. According to FTIR and ^{13}C NMR, residual non-fluorinated polymer still remains. These parts could be responsible of the single EPR line. The direct fluorination of PPP results in a high density of dangling bonds (DB), which are formed by the cleavage of C–C or C–H bonds. The super-hyperfine interaction of these DB with the neighboring fluorine nuclei (nuclear spin number $I = 1/2$) explains the broadness of the EPR line ($\Delta H_{\text{pp}} \sim 80$ G). Moreover, the line of the pristine polymer is no longer present after 20 min of direct fluorination. The absence of the broadness line assigned to DB when fluorinating agent is used means that this method generates very few defects in spite of the high fluorine content. For comparison, for PPP fluorinated for 20 min using F_2 , the spin density D_s is of $57.0 \times 10^{18} \text{ spin g}^{-1}$ whereas for PPPF(500- N_2)

and PPPF(500-V), D_s is equal to 0.3×10^{18} and $0.2 \times 10^{18} \text{ spin g}^{-1}$, respectively. The pristine polymer exhibits a value of $0.8 \times 10^{18} \text{ spin g}^{-1}$.

The fluorination seems to occur on the surface rather than in the bulk. This explains that the EPR signal of the pristine polymer is still conserved after the fluorination. The radical species are included in the bulk. The grain size of the polymer is a major parameter of the fluorination [20]; it is included

between 3.6 and 145 μm (this values have been estimated by laser granulometry [20]). Larger grain size requires an increase of the fluorination duration, allowing the fluorination to progress into the bulk. In our experimental conditions, the overall bulk may be not fluorinated.

3. Conclusion

Using a fluorinating agent, terbium tetrafluoride, the fluorination of poly(*p*-phenylene) was controlled. The thermal decomposition of TbF_4 released a defined amount of fluorine atoms (F^\bullet or F_2); this allows the process to be more progressive than the direct fluorination in pure F_2 gas. In this latter case, even for 20 min treatment, the polymer is quasi-perfluorinated. On the other hand, when a fluorinating agent is used, the π character of some polymer parts is maintained although the fluorination. The presence of sp^2 carbon atoms in interaction with fluorine (denoted $\Phi\text{-F}$), i.e. bonded to fluorine, is underlined by both ^{13}C and ^{19}F NMR. Residual non-fluorinated polymer is also present with this method contrary to the direct fluorination. The fluorine content and the amount of this $\Phi\text{-F}$ depend on the experimental conditions. When the reaction is performed under vacuum, undesirable CF_3 groups are formed by the breaking of the phenyl rings. This side reaction is

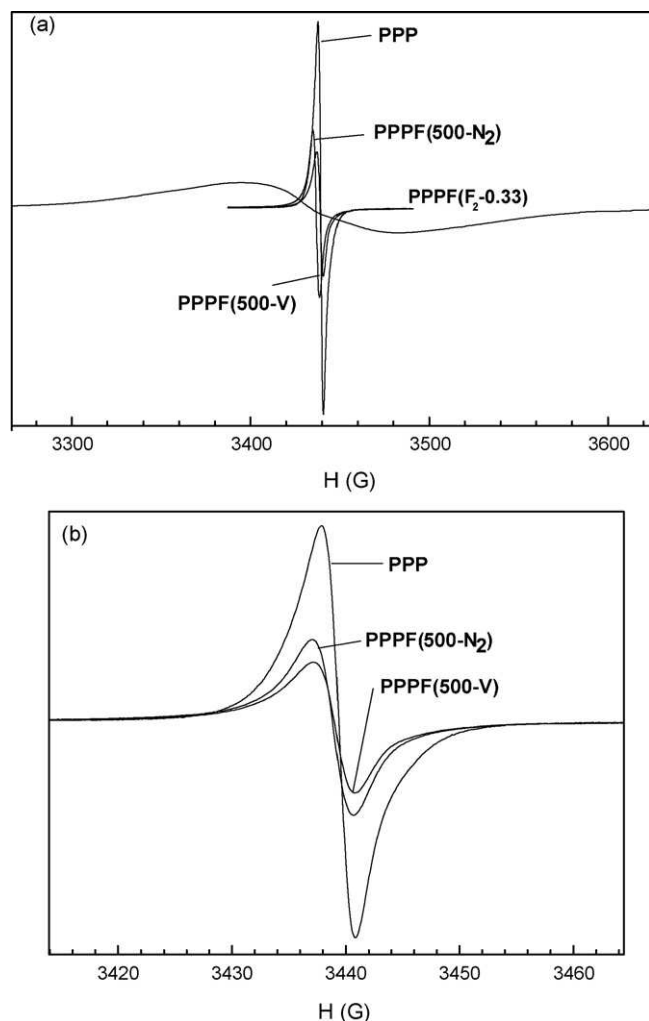


Fig. 6. EPR spectra of fluorinated PPP according to the fluorination methods.

lowered at the same decomposition temperature of TbF_4 , i.e. 500 °C, under initial N_2 atmosphere. These conditions appear to be optimal for this polymer. The fluorinated polymer obtained using a fluorinating agent exhibits few structural defects, such as dangling bonds, contrary to the direct fluorination.

4. Experimental

4.1. Polymer synthesis

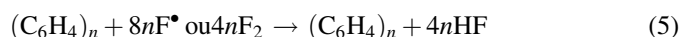
Kovacic's synthesis was carried out [24]; it consisted of a polymerization of benzene in the presence of a catalyst, aluminum chloride (AlCl_3), and an oxidant, copper(II) chloride (CuCl_2). The powder obtained exhibited a brown color. The sample was used as-synthesized.

The characterization of the pristine polymer was extensively described in a previous paper, in which the fluorination with F_2 gas was discussed as a function of several parameters, such as powder grain size, surface properties, crystallinity and chain length [20]. Using FT-IR and ^{13}C NMR, the chain length of the as-synthesized polymer is estimated and 11–12 phenyl rings per chain was found; the crystallinity is close to 30% and the specific surface area is $55 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

4.2. Fluorination

Several methods were used. For all the cases, contrary to the direct fluorination which is performed with a F_2 stream, the experiments were carried out in a closed reactor in order to preserve the defined fluorine amount, which is delivered by TbF_4 decomposition. A two temperature oven was used: the part containing TbF_4 was heated whereas PPP was maintained at room temperature (the cooling was ensured by an external water circuit).

The fluorination duration was 12 h; the thermal decomposition of TbF_4 was obtained between 350 and 500 °C (Table 1); the reaction was carried out either under initial nitrogen gas (one atmosphere), or under primary vacuum ($\sim 10^{-3}$ atm). Considering the ideal case for which each hydrogen atom is replaced by a fluorine atom, the theoretical reaction is Eq. (5):



Due to the chain length (11–12 phenyl rings per PPP chain [20]), the hydrogen or chlorine atoms on chain edges have been neglected. As Kovacic's method consists of a polymerization with AlCl_3 and CuCl_2 , chlorine atoms remain in low amounts probably on chain edges (1.1% Cl, 0.4% Al and 0.1% Cu w/w using chemical analysis).

Terbium tetrafluoride was obtained in pure F_2 gas at 500 °C starting from TbF_3 (Aldrich, 99.9%). Prior to the use as fluorinating agent, the purity of TbF_4 and the absence of TbF_3 were systematically checked by X ray diffraction. The thermogravimetric analysis (TGA) of TbF_4 , realized until 350 °C, indicated that exactly one mole of F^\bullet was released per mole of TbF_4 between 100 and 300 °C. This experiment was carried out under argon flow in order to avoid the formation of oxyfluoride.

$(n_{\text{TbF}_4})_{\text{Th}}$ is the molar amount of TbF_4 necessary for the reaction. An excess of TbF_4 (denoted n_{TbF_4}) was used in each case according to the molar ratio $(n_{\text{TbF}_4})/(n_{\text{TbF}_4})_{\text{Th}} = 1.5$; the mass were of 0.100 and 1.855 g for PPP and TbF_4 , respectively. The total conversion of TbF_4 into TbF_3 was systematically checked by both the mass loss and X-ray diffraction analysis.

Direct fluorination was carried out under a pure fluorine gas flow (14 ml min^{-1}) at room temperature under normal pressure. Fluorine gas (Solvay FLUOR GmbH) contained no trace of oxygen. So, the formation of $\text{C}=\text{O}$ containing groups (e.g. $-\text{C}(=\text{O})\text{F}$) into the fluorinated PPP did not occur. The sample was placed in a nickel boat inside a Monel reactor.

4.3. Physicochemical characterizations

NMR experiments were performed with Bruker Avance spectrometer, with working frequencies for ^{13}C and ^{19}F of 73.4 and 282.2 MHz, respectively. A Magic Angle Spinning probe (Bruker) operating with a 4 mm rotor was used. For MAS spectra, a simple sequence (τ -acquisition) was performed with a single $\pi/2$ pulse length of 4 and 3.5 μs for ^{19}F and ^{13}C , respectively. ^{13}C chemical shifts were externally referenced to

tetramethylsilane (TMS). ^{19}F chemical shifts were referenced with respect to CFCl_3 .

EPR spectra were carried out with a Bruker EMX digital X band ($\nu = 9.653\text{ GHz}$) spectrometer. Diphenylpicrylhydrazil (DPPH) was used as the calibration reference to determine both the resonance frequency and the spin carrier densities.

Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) was performed using spectrometer THERMO NICOLET 5700; the spectra were recorded by transmission in a dry air atmosphere between 400 and 4000 cm^{-1} with 64 spectra accumulations.

References

- [1] A.P. Kharitonov, R. Taege, G. Ferrier, V.V. Teplyakov, D.A. Syrtsova, G.-H. Koops, *J. Fluorine Chem.* 126 (2005) 251–263.
- [2] A.P. Kharitonov, Yu.L. Moskvina, D.A. Syrtsova, V.M. Starov, V.V. Teplyakov, *J. Appl. Polym. Sci.* 92 (2004) 6–17.
- [3] J.J. Reisinger, M.A. Hillmyer, *Progr. Polym. Sci.* 27 (2002) 971–1005.
- [4] A. David, *Polym. Rev.* 46 (2006) 315–327.
- [5] T. Takasaki, Y. Kuwana, T. Takahashi, S. Hayashida, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 38 (2000) 4832–4838.
- [6] M. Dubois, K. Guérin, J. Giraudet, J.-F. Pilichowski, P. Thomas, K. Delbé, J.-L. Mansot, A. Hamwi, *Polymer* 46 (2005) 6736–6745.
- [7] L.J. Hayes, D.D. Dixon, *J. Fluorine Chem.* 10 (1977) 17–26.
- [8] J.D. Hewes, S. Curran, E.A. Leone, *J. Appl. Polym. Sci.* 53 (1994) 291–295.
- [9] R.J. Lagow, H.-C. Wei, *Fluoropolymers 1* (1999) 209–221.
- [10] A.P. Kharitonov, Yu.L. Moskvina, *J. Fluorine Chem.* 91 (1998) 87–93.
- [11] J.J. Kampa, R.J. Lagow, *Chem. Mater.* 5 (1993) 427–429.
- [12] G.E. Gerhardt, E.T. Dumitru, R.J. Lagow, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 18 (1980) 157–168.
- [13] S. Das, B. Adhikari, S. Maiti, *J. Polym. Mater.* 6 (1989) 115–125.
- [14] O. Nuyken, W. Dannhorn, *Macromol. Chem. Phys.* 195 (1994) 3025–3031.
- [15] S. Han, Y. Lee, H. Kim, G.-H. Kim, J. Lee, J.-H. Yoon, G. Kim, *Surf. Coat. Technol.* 93 (1997) 261–264.
- [16] T.-S. Cheng, H.-T. Lin, M.-J. Chuang, *Mater. Lett.* 58 (2004) 650–653.
- [17] E.A. Belmore, W.M. Ewalt, B.H. Wojcik, *J. Ind. Eng. Chem.* 39 (1947) 338–342.
- [18] P.A. Troshin, A.B. Alexey, A.S. Peregodov, S.A. Baskakov, R.N. Lyubovskaya, *J. Fluorine Chem.* 126 (2005) 1559–1564.
- [19] A.A. Goryunkov, V.Yu. Markov, O.V. Boltalina, B. Zemva, A.K. Abdulsada, R. Taylor, *J. Fluorine Chem.* 112 (2001) 191–196.
- [20] W. Zhang, M. Dubois, K. Guérin, A. Hamwi, *Polymer* 48 (2007) 3961–3973.
- [21] N.S. Chilingarov, J.V. Rau, L.N. Sidorov, L. Bencze, A. Popovic, V.F. Sukhovkikhov, *J. Fluorine Chem.* 104 (2000) 291–295.
- [22] M. El-Ghozzi, D. Avignant, *J. Fluorine Chem.* 107 (2001) 229–233.
- [23] A. Hamwi, D. Daoud, J.C. Cousseins, *Synth. Met.* 26 (1988) 89–98.
- [24] P. Kovacic, J.J. Oziomek, *Org. Chem.* 29 (1964) 100–104.
- [25] S. Aeiya, P.C. Lacaze, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 27 (2) (1989) 515–526.
- [26] M.S. Dresselhaus, M. Endo, J.P. Issi, Physical properties of fluorine and fluoride–graphite intercalation compounds, in: T. Nakajima (Ed.), *Fluorine–Carbon and Fluoride–Carbon Materials*, Marcel Dekker, New York, 1995, pp. 95–186 (Chapter 4).
- [27] G. Legeay, A. Coudreuse, J.-M. Legeais, L. Lerner, A. Bulou, J.-Y. Buzaré, J. Emery, G. Silly, *Eur. Polym. J.* 34 (1998) 1457–1465.
- [28] D. Fischer, U. Lappan, I. Hopfe, K.-J. Eichhorn, K. Lunkwitz, *Polymer* 39 (1998) 573–582.
- [29] A.M. Panich, *Synth. Met.* 100 (1999) 169–185.
- [30] T.R. Krawietz, J.F. Haw, *Chem. Commun.* 19 (1998) 2151–2152.
- [31] M. Dubois, K. Guérin, J.P. Pinheiro, F. Masin, Z. Fawal, A. Hamwi, *Carbon* 42 (2004) 1931–1940.
- [32] Y. Sato, K. Itoh, R. Hagiwara, T. Fukunaga, Y. Ito, *Carbon* 42 (2004) 3243–3249.
- [33] A. Peake, L.F. Thomas, *Trans. Faraday Soc.* 62 (1966) 2980–2986.
- [34] J. Homer, L.F. Thomas, *Trans. Faraday Soc.* 59 (1963) 2431–2444.
- [35] P. Kovacic, M.B. Jones, *Chem. Rev.* 87 (1987) 357–379.

Résumé :

Les performances dans les deux principales applications en électrochimie (batterie primaire au lithium) et en tribologie (lubrifiant solide) de carbones fluorés nanostructurés obtenus par fluoration directe sous fluor moléculaire étaient déjà remarquables mais non-optimisées du fait de la présence de défauts structuraux. Ainsi de nouvelles méthodes de synthèse ont été étudiées pour réduire ces défauts. En fonction du matériau à fonctionnaliser, différentes stratégies de synthèse ont été testées telles que la fluoration assistée, la mécanosynthèse sous atmosphère de fluor gazeux et la fluoration par décomposition d'agent fluorant, appelée également fluoration contrôlée. La méthode par agent fluorant avec le tétrafluorure de terbium (TbF_4) et le difluorure de xénon (XeF_2) a été optimisée. Les propriétés électrochimiques, sensiblement améliorées, et tribologiques, maintenues excellentes, des nanocarbones fluorés obtenus par ces méthodes ont été expliquées par une caractérisation physico-chimique approfondie et une combinaison de techniques (Résonance Magnétique Nucléaire, Résonance Paramagnétique Electronique, Microscopie Electronique à Balayage et à Transmission, Microscopie à Force Atomique, Raman, Diffraction des Rayons X). Les mécanismes se distinguent entre les fluorations directe et contrôlée par la nature de l'espèce réactive, fluor moléculaire ou atomique, respectivement.

Mots clés : Nanocarbone, fluoration, agent fluorant, RMN, RPE, MEB, MET, AFM, Ramn, DRX, électrochimie, pile primaire au lithium, tribologie

Abstract:

The performances in the two main applications, electrochemistry (primary lithium battery) and tribology (solid lubricant) of nanostructured fluorinated carbons obtained by direct fluorination under molecular fluorine were already remarkable but not-optimized because of the presence of structural defects. New synthesis methods were studied in order to decrease these defects. According to the starting material, various synthesis strategies were investigated such as assisted fluorination, milling under fluorine atmosphere and fluorination using the decomposition of fluorinating agents, also called controlled fluoridation. The method by fluorinating agent using terbium tetrafluoride (TbF_4) and xenon difluorure (XeF_2) has been optimized. The electrochemical properties, significantly improved, and tribological, maintained excellent, of the fluorinated nanocarbons obtained by these methods were explained by a deep physicochemical characterization and a combination of techniques (Nuclear Magnetic Resonance, Electronic Paramagnetic Resonance, Electronic Transmission and Scanning Microscopies, Atomic Force Microscopy, Raman, X-ray Diffraction). The mechanisms differ for direct and controlled fluorinations according to the nature of the reactive species, molecular or atomic fluorine, respectively.

Key words: Nanocarbon, fluorination, fluorinating agent, NMR, EPR, SEM, TEM, AFM, electrochemistry, primary lithium pile, tribology